

ANNALEN
DER
P H Y S I K
UND
C H E M I E.

D R I T T E R E I H E.

H E R A U S G E G E B E N Z U B E R L I N

V O N

J. C. POGGENDORFF.

D R E I Z E H N T E R B A N D.

N E B S T D R E I K U P F E R T A F E L N.

LEIPZIG, 1848.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIOUS BARTH.

ANNALEN

DER

PHYSIK

1871

CHEMIE

DRITTE HEFTE

HERAUSGEGEBEN VON J. C. BOGENDORFF

1871

J. C. BOGENDORFF

DRITTE HEFTE

LEIPZIG, VERLAG VON C. F. W. SITTIG

LEIPZIG, 1871

LEIPZIG, VERLAG VON C. F. W. SITTIG

ANNALEN
DER
PHYSIK
ANNALEN
DER
CHEMIE.
PHYSIK UND CHEMIE.

BAND LXXIII.

J. C. POGGENDORFF.

DEUTSCHES VERLAGSWERK
UND VERLAGS-ANSTALT FÜR
ALLE VERLAGS-ANSTALTEN

VERLAGS-ANSTALT FÜR
ALLE VERLAGS-ANSTALTEN

LEIPZIG, 1918.

VERLAGS-ANSTALT FÜR
ALLE VERLAGS-ANSTALTEN

ANNALEN
DER
PHYSIK UND CHEMIE.

BAND LXIII.

ANNALEN
DER
P H Y S I K
UND
C H E M I E.



HERAUSGEGEBEN ZU BERLIN

VON

J. C. POGGENDORFF.

DREI UND SIEBZIGSTER BAND.

DER GANZEN FOLGE HUNDERT NEUN UND VIERZIGSTER.

NEBST DREI KUPFERTAFELN.

LEIPZIG, 1848.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIOUS BARTH.

ANNALEN



DER

P H Y S I K

UND

C H E M I E.

HERAUSGEGEBEN VON BERLIN

VON

J. C. POGGENDORFF

DREI UND ZWIEBZIGSTER BAND.

DER GANZEN FOLGE NACH DEM ZWEITEN THEIL DER VORLESUNGEN.

LEIPZIG, DRUCK VON C. F. W. SCHMIDT.

LEIPZIG, 1842.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIO BARTH.

VIII. Ueber das Verhalten der Gase und Dampfe in der Luft; von C. Bammelberg. 80
 IX. Ueber ein neues Kalorimetervermögen; von Demselben. 117
 X. Neue Methode die Mischungen von den Alkalien zu scheiden; von Demselben. 149
 XI. Ueber die Verbindung der Alkalien mit den gewöhnlichen Flou- 153
 phore; von W. Heintz. 153
 XII. Ueber die Einwirkung der Leucht- und todtlichen Flou- 156
 schenbein. 156
 XIII. Ueber die Bestimmung der Mischungen durch phosphorische Säuren 157
 und die der Phosphorsäure durch Mischungen von H. V. 157
 XIV. Nichteisendruck, ein neues Mittel; von H. Willmann. 154

Inhalt

des Bandes LXXIII der Annalen der Physik und Chemie.

Erstes Stück.

	Seite
I. Ueber die Fehler, welche in der Bestimmung des specifischen Gewichts der Körper entstehen, wenn man dieselben im Zustande der feinsten Vertheilung wägt; von Gustav Rose.	1
II. Das Bluten des Rebstocks unter den Tropen; von H. Karsten.	19
III. Ueber die elektrischen Eigenschaften der Spitzen und Flammen; von R. v. Rees.	41
IV. Versuche über die abstoßende Wirkung eines Magnetpols auf unmagnetische Körper; von F. Reich.	60
V. Experimentelle Bestimmung des (optischen) Drehvermögens einer großen Anzahl durchsichtiger Verbindungen unter magnetischem Einfluß; von A. Matthiessen.	65
VI. Studium der (optisch) drehenden Wirkungen der Pole eines Elektromagnets auf durchsichtige starre Körper; von Demselben.	71
VII. Liste von glasigen Verbindungen, die eine stärkere Drehung der Polarisationsebene bewirken als das Faraday'sche schwere Glas; von Demselben.	77

VI

	Seite
VIII. Ueber das Verhalten der Cyanüre und Doppelcyanüre in höheren Temperaturen; von C. Rammelsberg.	80
IX. Ueber ein neues Kaliumkupfercyanür; von Demselben.	117
X. Neue Methode die Magnesia von den Alkalien zu scheiden; von Demselben.	119
XI. Ueber die Verbindung des Bleioxyds mit der gewöhnlichen Phosphorsäure; von VV. Heintz.	122
XII. Ueber die Einwirkung des Lichts auf Jodbleistärke; von C. S. Schoenbein.	136
XIII. Ueber die Bestimmung der Magnesia durch phosphorsaures Natron und die der Phosphorsäure durch Magnesia; von R. VVeber.	137
XIV. Nickeloxvdyhydrat, ein neues Mineral; von B. Silliman, jun.	154
XV. Ueber einige Punkte aus dem Gebiet der polymeren Isomorphie, welche von den HH. Naumann, Haidinger, Blum und Rammelsberg in Frage gestellt worden sind; von Th. Scheerer.	155
XVI. Ueber den Bagrationit; von N. v. Kokscharow.	182
XVII. Krystallographische Notiz über einen Sechsmalachtflächner; von Demselben.	188
XVIII. Ueber die Wärmeleitung in krystallisirten Substanzen; von H. de Sénarmont.	191

(Geschlossen am 10. Dec. 1847.)

Zweites Stück.

I. Elektrodynamische Maafsbestimmungen; von VVilhelm VVeber.	193
II. Ueber die Erregung und Wirkung des Diamagnetismus nach den Gesetzen inducirter Ströme; von Demselben.	241
III. Ueber die diamagnetischen Eigenschaften der Flamme und Gase; von M. Faraday.	256
IV. Ueber die Bewegungen der Flamme unter elektromagnetischem Einfluß; von Zantedeschi.	286
V. Ueber die elektromotorische Kraft der Daniell'schen Kette; von A. F. Svanberg.	290
VI. Ueber die galvanische Wasserzersetzung und die durch sie auf der Oberfläche verschiedener Metalle entstehende Polarisation; von Demselben.	298

VII

	Seite
VII. Kritisches über elektrische Flammen- und Spitzenwirkung; von P. Riefs.	307
VIII. Ueber den Einfluß der Temperatur auf das spezifische Gewicht der Niobsäure; von H. Rose.	313
IX. Vorläufige Notiz über das Verhalten der vegetabilischen Kohle zu Chlor, Brom, Jod, Chlorkalk und Untersalpetersäure; von C. F. Schoenhein.	326
X. Auffindung einer Meteorstein-Masse in der Mark Brandenburg.	329
XI. Ueber die krystallinische Structur des Eisens; von E. F. Glocker.	332
(Geschlossen am 7. Jan.)	

Drittes Stück.

I. Betrachtungen über die Vorgänge im galvanischen Strom; von J. C. Poggendorff.	337
II. Ueber die Influenzelektricität und die Theorie des Condensators; von P. Riefs.	367
III. Ueber das galvanische Verhalten des Eisens zur Salpetersäure; von W. Rollmann.	406
IV. Ueber die Passivität des Eisens und einige elektromotorische Veränderungen dieses Metalls; von G. Wetzlar.	417
V. Ueber die Abhängigkeit des Leitungswiderstandes von der Temperatur; von J. Müller.	434
VI. Ueber die Schwingungen gespannter und nicht gespannter Stäbe; von A. Seebeck.	442
VII. Optische Beobachtung während einer Sonnenfinsterniß; von A. Matthiessen.	448
VIII. Ueber das Ilnenium; von H. Rose.	449
IX. Erscheinungen beim Schmelzen von Gebirgsarten; von Delesse.	454
X. Nachträgliche Bemerkungen zu dem Aufsatz: „Ueber die quantitative Bestimmung der Aschenbestandtheile“; von W. Heintz.	455
XI. Untersuchung über die Interferenzen der Wärmestrahlen; von H. Fizeau und L. Foucault.	462
XII. Ueber die Theorie des Thaus; von M. Melloni.	467
XIII. Ueber das Gefrieren des Quecksilbers und dessen latente Schmelzwärme; von C. C. Person.	469

VIII

Seite

- XIV. Ueber die anomale spezifische Wärme gewisser Legirungen und deren freiwillige Erwärmung nach dem Gestehen; von Demselben. 472
- XV. Ueber die diamagnetische Polarität; von J. C. Poggendorff. 475
- XVI. Ueber das mechanische Aequivalent der Wärme, bestimmt durch die Wärme-Erregung bei Reibung von Flüssigkeiten; von J. P. Joule. 479
- XVII. Schreiben an Hrn. Dr. C. Brunner Sohn, in Bern, in Betreff der Versuche des Hrn. Dr. Buys-Ballot über den Einfluss der Temperatur auf die Synaphie; von R. Merian. 485

(Geschlossen am 28. Jan.)

Viertes Stück.

- I. Ueber das Guajakharz; von C. F. Schoenbein. 489
- II. Ueber das Maass elektromotorischer Kräfte; von H. Buff. 497
- III. Ueber eine Polarisations-Erscheinung, beobachtet beim Durchgang magneto-elektrischer Ströme durch Flüssigkeiten; von A. Saweljew. 516
- IV. Beschreibung eines verbesserten Endosmometers; von K. Vierordt. 519
- V. Ueber die Zerlegung und Zerstreuung des Lichts innerhalb starrer und flüssiger Körper; von D. Brewster. 531
- VI. Regenbogen auf dem Erdboden; von E. Renou. 548
- VII. Experimental-Untersuchungen über die Wirkung der Magnete auf gasförmige und tropfbare Flüssigkeiten; von Plücker. 549
- VIII. Ueber eine quantitative Bestimmung des Arseniks, Antimons und Zinks; von H. Rose. 582
- IX. Ueber die Zusammensetzung des Meteorsteins von Juvenas und seinen Gehalt an Phosphorsäure und Titansäure; von C. Ramtelsberg. 585
- X. Schluss der Untersuchung des Braunauer Meteorsteins; von N. V. Fischer. 590
- XI. Ueber die Krystallform des Kreatins im Vergleich mit der des Kreatinins; von VV. Heintz. 595
- XII. Ueber die Krystallform des Rhombenglimmers; von G. A. Kennigott. 601
- XIII. Ueber die Blätterdurchgänge des Quarzes; von Demselben. 602

ANZEIGEN DER PHYSIK UND CHEMIE.

Seite

XIV. Ueber die Bestimmung des specifischen Gewichts fester Körper; von G. Osann.	605
XV. Ueber den rothen Schneefall im Pusterthal; von Meister.	607
XVI. Ueber den Einfluß der Gewitter auf die Drähte elektro-magne- tischer Telegraphen; von Casselmann.	609
XVII. Ueber ein einfaches Mittel, den Diamagnetismus schwingender Körper zu verstärken. Diamagnetische Polarität; von Plücker.	613
XVIII. Das Aluminium Elektricitätsleiter und magnetisch; von P. Riess.	618
Zusatz. Stelle des Aluminiums in der galvanischen Reihe.	619
XIX. Baromètre anéroïde.	620

(Geschlossen am 6. März.)

Nachweis zu den Kupfertafeln.

- Taf. I. — Kokscharow, Fig. 1, 2 und 3, S. 183; Fig. 4, S. 185; Fig. 5, S. 186; Fig. 6, S. 188; Fig. 7, S. 189. — Brewster, Fig. 8, S. 534; Fig. 9, S. 537.
- Taf. II. — Weber, Fig. 1, S. 197; Fig. 2, 3 und 4, S. 199; Fig. 5, S. 200; Fig. 6, 7 und 8, S. 201; Fig. 9, S. 202; Fig. 10, S. 201. — Vierordt, Fig. 11 und 12, S. 519; Fig. 13 und 14, S. 524. — Kenn-
gott, Fig. 15, S. 601; Fig. 16, S. 603; Fig. 17, S. 604; Fig. 18, S. 605.
- Taf. III. — Plücker, Fig. 1, S. 559; Fig. 1 a, S. 559; Fig. 2, S. 559; Fig. 3, S. 560; Fig. 3 a, S. 560; Fig. 4, S. 560; Fig. 4 a, S. 560; Fig. 5, S. 560; Fig. 5 a, S. 560; Fig. 6, S. 561; Fig. 7, S. 561; Fig. 8, 8 a, 8 b, S. 569; Fig. 9, 9 a und 9 b, S. 570; Fig. 10, 10 a und 10 b, S. 570; Fig. 11 und 11 a, S. 571; Fig. 12, S. 571; Fig. 13 und 14, S. 572.

Berichtigungen

zum Aufsatz von Hrn. Riess im Heft III:

- Seite 380 Z. 17 v. ob. statt Collectorplatte ihm lies Condensatorplatte ihr
— 382 — 14 v. unt. statt Schlagweiten lies Schlagweite
— 399 — 12 v. unt. statt berührende 2zöllige lies berührenden 2zölligen
14 v. unt. statt 0,36 lies 0,023

I. Ueber die Fehler, welche in der Bestimmung des specifischen Gewichtes der Körper entstehen, wenn man dieselben im Zustande der feinsten Vertheilung wägt; von Gustav Rose.

(Vorgelesen in der Academie der Wissenschaften zu Berlin am 3. Juni 1847.)

Mit der Wiederholung älterer Versuche über das specifische Gewicht des Goldes und Silbers behufs einer ausführlichen Arbeit über das specifische Gewicht der Legirungen dieser Metalle beschäftigt, war es mir von Wichtigkeit zur Ermittlung eines möglichst genauen Resultates das specifische Gewicht des Goldes und Silbers in den verschiedensten Zuständen zu bestimmen. Ich untersuchte es daher bei diesen Metallen im geschmolzenen, zusammengepressten, und im pulverförmigen Zustande, im letzteren wie ihn die chemische Fällung lieferte, erhielt aber dabei so abweichende Resultate, daß ich mich veranlaßt fand, diese Versuche auch bei anderen Körpern, einem specifisch schwereren und einem specifisch leichteren, wozu ich das Platin und den schwefelsauren Baryt wählte, zu wiederholen. Ich erhielt indessen hier ganz ähnliche Resultate, die Ursache dieser Abweichungen scheint demnach eine allgemein-physikalische, und die Untersuchung selbst daher nicht ohne Interesse zu seyn, so daß ich es wagen kann, sie der Academie vorzulegen.

Specifisches Gewicht des geschmolzenen Goldes.

Die genaue Bestimmung des specifischen Gewichtes des Goldes hat ihre großen Schwierigkeiten. Das in der Natur vorkommende Gold ist vielleicht nie, gewiß nur höchst selten rein, und nach meinen Versuchen stets mit mehr oder weniger großen Mengen von Silber und mit kleinen

Mengen von Kupfer und Eisen verbunden; ausserdem auch in grösseren Stücken, gewöhnlich mit Quarz und Brauneisenerz gemengt, und daher schon aus diesem Grunde selten in für die Wägung tauglicher Form zu erhalten. Das künstlich gereinigte und in Tiegeln geschmolzene Gold ist, man mag es nun für sich allein, oder unter verschiedenen Decken von Borax, kohlensaurem Natron oder Chlornatrium schmelzen und schnell oder langsam erkalten lassen, stets voller mehr oder weniger grosser Höhlungen. Schmilzt man es für sich allein, und lässt man es schnell erkalten, so bildet sich, gewöhnlich auf der unteren Seite, ein ziemlich grosses Loch, zum Zeichen, dass das flüssige Gold einen viel grösseren Raum einnimmt, als das erstarrte. Das Loch zieht sich oft bedeutend unter der Oberfläche fort, und es ist sodann unmöglich, beim Wägen im Wasser alle Luftblasen zu entfernen. Ausserdem ist die Oberfläche mehr oder weniger deutlich krystallisirt; die kleinen an und für sich nicht bestimmbaren Krystalle sind in verschiedenen geraden Linien aneinander gereiht, die sich unter Winkeln von 60° schneiden, oder auch rechtwinklich aufeinander stehen, welches beweist, dass die durch Schmelzung dargestellten Krystalle wie die des gediegenen Goldes zum regulären Krystallisationssystem gehören, denn dergleichen Aneinanderreihungen kommen nur bei den Krystallen des regulären Systems vor; aber diese Krystalle schliessen wiederum eine Menge kleiner Höhlungen ein. Lässt man das Gold langsam erkalten, z. B. bei der Schmelzung im Porzellanofen, so bemerkt man gewöhnlich eine grössere Höhlung nicht, aber das Gold ist auf der Oberfläche noch deutlicher krystallisirt, und die grösseren Krystalle schliessen noch deutlicher kleine Höhlungen ein. Unter Decken geschmolzen ist die Oberfläche glatt und glänzend, aber tiefe Löcher bilden sich häufig auch hier, und nicht selten finden sich kleine Theile von der Masse der Decke in dem Golde eingeschlossen, was man beim Auswalzen des Regulus bemerkt.

Da aus diesen Gründen die Resultate, die ich durch

Wägung des geschmolzenen Goldes erhielt, nicht allein stets unter dem wahren specifischen Gewichte des Goldes zurückblieben, sondern auch untereinander sehr abwichen, so war ich genöthigt, um so viel als möglich genaue und constante Resultate zu erhalten, zu mechanischen Mitteln meine Zuflucht zu nehmen, und die geschmolzene Masse zusammenzupressen, und ich erkenne es mit großem Danke an, daß Herr Münzmeister Klipfel mit der größten Bereitwilligkeit mir dazu die beste Gelegenheit verschaffte, indem er nicht allein veranstaltete, daß die von mir geschmolzenen Könige unter dem großen Prägestock der hiesigen Münze zusammengepreßt werden konnten, sondern auch dazu besondere Stempel poliren ließ, die nur zu diesem Zwecke aufbewahrt wurden. Das specifische Gewicht, welches ich nun erhielt, fiel nicht allein höher aus, sondern ich erhielt auch nun ziemlich constante Resultate, was mir für die Untersuchung des Gewichtes der Legirungen von besonderer Wichtigkeit war.

Was die Bestimmung des specifischen Gewichtes des Goldes von früheren Beobachtern betrifft, so kann ich mich hier auf die Angaben von Brisson, Ellicot und Lewis beschränken. Brisson¹⁾ ließ, um möglichst blasenfreie Stücke zu erhalten, da die Schmelzung in kleinen Tiegeln, in denen man das Gold langsam erkalten ließ, wie er sich ausdrückt, nicht hat gelingen wollen, Theile, die ihm am dichtesten schienen, von den großen Goldbarren des *bureau des affinages*, herausschneiden, und bestimmte deren Gewicht. Er fand es auf diese Weise

bei einem $291\frac{1}{2}$ Gran schweren Stücke = 19,2581
 und bei einem $7903\frac{1}{2}$ Gran schweren Stücke = 19,2572,
 was nur sehr wenig von einander abweicht. Dasselbe Gold wurde nun durch wiederholte Hammerschläge so lange zusammengepreßt, bis keine Vergrößerung des Gewichtes mehr zu bewirken war; er fand es nun

bei einem $4898\frac{1}{2}$ Gran schweren Stücke = 19,3617,
 so daß also die Dichtigkeit durch das Hämmern um unge-

1) *Pesanteur spécifique des corps*, Paris 1787. p. 4.

fähr $\frac{1}{186}$ zugenommen hatte. Die Temperatur des Wassers 14° R. wie bei allen Versuchen Brisson's.

Elliöt bestimmte das specifische Gewicht des gehämmerten Goldes nur zu 19,207,

und nach Lewis variierte es bei seinen verschiedenen Versuchen zwischen 19,30 — 19,40.

Ward, Cotes und Musschenbroek nehmen es zu 19,640 an, was aber, wie schon Hatchett bemerkt, offenbar unrichtig ist ¹⁾.

Ich habe früher mit dem geschmolzenen Golde eine große Menge von Wägungen angestellt, von denen ich hier nur die Mittelwerthe anführen will. Ich fand bei acht verschiedenen Proben das specifische Gewicht:

A. des für sich geschmolzenen Goldes:

1=19,2778 im Mittel mit vier Wägungen,

2=19,2917 - - - acht -

3=19,2730 - - - drei -

4=19,2853 - - - fünf -

B. des unter einer Decke von kohlensaurem Natron geschmolzenen Goldes:

5=19,3115 nach einer Wägung,

6=19,2754 im Mittel aus drei Wägungen,

C. des unter einer Decke von Borax geschmolzenen Goldes:

7=19,3150 nach einer Wägung,

8=19,2809 im Mittel aus vier Wägungen.

Das specifische Gewicht ist hier wie überall später, wo es nicht anders angegeben ist, auf eine Temperatur von 14° R. reducirt.

Ich habe jetzt noch einige neue Schmelzungen gemacht, und die erhaltenen Könige auf der Münze zusammenpressen lassen. Ich fand so das specifische Gewicht von einem

1) *Philosophical transactions of the royal soc. of London for 1803. part I. p. 130.*

Könige, der im Thontiegel mit Borax und Salpeter geschmolzen war = 19,2689,
 nachdem er auf der Münze zusammengeprefst war = 19,3202,
 nachdem er von neuem im Graphittiegel geschmolzen war = 19,2908,
 nachdem er wiederum auf der Münze zusammengeprefst war = 19,3296.

Da Marchand und Scheerer ¹⁾ gefunden hatten, daß Kupfer unter verschiedenen Decken geschmolzen, bei einer Decke von Chlornatrium das größte specifische Gewicht erhielt, so habe ich versucht, ob dieß auch bei dem Golde statfinde. 23,1883 Grammen wurden dazu in einem Porzellantiegel, der in einen Thontiegel gestellt war, mit Chlornatrium geschmolzen. Um die Verflüchtigung des letzteren so viel als möglich zu vermeiden, waren beide Tiegel mit besondern Deckeln bedeckt, und der innere mit Gyps, der äußere mit Thon verstrichen worden. Nach vollendeter Schmelzung und Erkaltung sah die Salzdecke roth aus, und löste sich in Wasser unter Hinterlassung eines Rückstandes von braunem pulverförmigen Golde auf. Der Regulus wog nun 23,1807, also 0,0075 Gr. weniger; sein specifisches Gewicht betrug = 19,2722,
 nachdem es auf der Münze zusammengeprefst war = 19,2992,
 sodann wiederum für sich allein im Graphittiegel geschmolzen = 19,2955,
 und von neuem auf der Münze zusammengeprefst = 19,3087.

Gold mit Oxalsäure reducirt und im Graphittiegel geschmolzen, hatte ein specifisches Gewicht = 19,2981,
 auf der Münze ausgeprefst = 19,3336.

Das Schmelzen des Goldes unter einer Decke mit Kochsalz bewährte sich also bei dem Golde nicht, und da das spec. Gewicht auch nach der Zusammenpressung niedriger blieb, so scheint es wohl, als ob einige Theile von Chlornatrium bei der Erkaltung des Goldes in demselben eingeschlossen geblieben sind.

Es scheint demnach, daß der Goldkönig immer das

1) Journ. f. pract. Chemie, Th. XXVII, S. 200.

höchste spec. Gewicht erhält, wenn man das Gold für sich allein im Graphittiegel schmilzt, und zusammenprefst. Ich nehme daher vorläufig 19,3336 als das spec. Gewicht des Goldes bei der Temperatur von 14° R. an ¹⁾).

Specifisches Gewicht des Silbers.

Das specifische Gewicht des Silbers kann auch nur bei dem künstlich dargestellten Silber bestimmt werden, da das gediegene Silber nie vollkommen rein vorzukommen scheint. Wenigstens ist das spec. Gewicht des gediegenen Silbers nach den Angaben in den Handbüchern der Mineralogie verhältnißmäßig stets sehr niedrig. Nach Breithaupt geht es z. B. nur bis zu 10,230 hinauf und sinkt bis zu 9,419 hinab ²⁾). Das so schön krystallisirte Silber von Kongsberg enthielt, wie ich gefunden habe, etwas Antimon, das als Antimonoxyd bei der Auflösung in Salpetersäure zurückbleibt; sein Gehalt an reinem Silber beträgt nach einer Probe, die der Münzwardein der hiesigen Münze, Herr Dr. Frick, auf meine Bitte zu machen die Güte hatte, 99,25 Procent.

Das künstlich dargestellte Silber darf für die Bestimmung seines spec. Gewichts auch nicht für sich allein geschmolzen werden, da es bei der Erkaltung spratzt und sich mehr oder weniger aufbläht. Diefs ist auch der Grund, weshalb die Bestimmung von Brisson zu niedrig ist; er hatte Silber gewogen, das nur für sich allein in einem Tiegel geschmolzen war, und bestimmte es zu 10,4743; nachdem es geschmiedet war, stieg es zu 10,5107 (14° R.) ³⁾.

1) Das Schmelzen des Goldes im Graphittiegel hat vor dem Schmelzen im Thon- oder Porzellantiegel den Vorzug, daß es nach der Erkaltung nicht an der Tiegelmasse haftet und daher ohne Verlust herausgenommen werden kann, was zwar bei diesen Versuchen von keiner Wichtigkeit ist, wohl aber bei Schmelzungen, wo es darauf ankommt, dasselbe Gewicht nach der Erstarrung genau wieder zu erhalten; bei Schmelzungen im Porzellanofen sind diese Tiegel aber nicht zu gebrauchen, da in dieser großen Hitze die Graphittiegel fast ganz zusammenschmelzen.

2) Vollständige Charakteristik des Mineral-Systems, 3. Aufl., S. 258.

3) *Pesanteur spécifique des corps*, p. 12.

Musschenbroek giebt auch das spec. Gewicht des Silbers, wie das des Goldes, viel zu hoch, nämlich zu 11,091 an.

Playfair und Joule fanden das spec. Gewicht des auf galvanischem Wege aus einer Auflösung von Silbercyanid dargestellte Silber

bei einem Versuche 10,537,

bei einem zweiten 10,522,

im Mittel also 10,530. Temp. 40° F. ¹⁾.

Bei meinen früheren Versuchen habe ich das spec. Gewicht nur von solchem Silber bestimmt, wie man es bei der Reduction des Chlorsilbers erhält, wo man es aber auch in sehr passender Form, als einen König mit sehr glatter und glänzender Oberfläche, erhält; die Wägungen mit drei verschiedenen Königen ergaben hier:

1) 10,5041 als Mittel aus dreizehn Versuchen,

2) 10,4991 - - - vier

3) 10,5036 - - - acht

alle auf Wasser von Null Temperatur reducirt.

Bei meinen neueren Versuchen habe ich den Regulus No. 2 unter einer Decke von Kochsalz in einem Thontiegel geschmolzen; auch hier wurde derselbe mit einem Deckel bedeckt, der mit Thon verstrichen wurde. Das Chlornatrium war nach vollendeter Schmelzung zu einer weissen blättrigen, etwas drusigen Masse erstarrt, die mit einer braunen Haut bedeckt war; kleine mikroskopische rothe Krystalle saßen in den Drusenräumen der Masse. Die weisse Decke löste sich in Wasser mit Hinterlassung von Chlorsilber auf. Die angewandten 40,4474 Grammen Silber wogen nach der Schmelzung nur 40,2631, so daß sich also bei derselben 0,1843 Grm. oder 0,46 Proc. aufgelöst hatten ²⁾. Der Silberkönig hatte eine glatte Oberfläche, war aber am Boden gestrickt und wurde daher hier

1) *Memoirs and proceedings of the chemical society, part 17. p. 66.*

2) Diese Versuche entsprechen also vollkommen denen, die schon früher mein Bruder über die Auflöslichkeit des Silbers in schmelzendem Kochsalze erhalten hatte. (Poggendorff's Ann. Bd. 68, S. 288.)

befeilt; ich fand nun, fast übereinstimmend mit den obigen Versuchen, sein spec. Gewicht 10,5050.

Auf der Münze ausgepreßt vermehrte sich das spec. Gewicht bis auf 10,5665, welches ich also in Ermangelung weiterer Versuche als das wahre spec. Gewicht des Silbers betrachte.

Specifisches Gewicht des pulverförmigen Goldes.

Ich habe hierbei den aus einer wässrigen Auflösung von Goldchlorid durch Eisenvitriol und Oxalsäure erhaltenen Niederschlag angewandt. Der erstere ist von besonderer Feinheit, zumal wenn die Auflösungen von Goldchlorid und Eisenvitriol in recht verdünntem Zustande angewandt werden. Der Niederschlag ist in diesem Fall so fein, daß auch unter starker Vergrößerung von regelmäßiger Form bei ihm nichts zu erkennen ist. Nur wenn man concentrirtere Auflösungen angewandt hat, erscheint der Niederschlag unter dem Mikroskop von bestimmter Form, und man sieht dann, daß er aus äußerst kleinen Hexaëdern besteht, die meistens nach zwei untereinander rechtwinkligen Richtungen aneinander gereiht sind. Vermischt man eine Auflösung von Oxalsäure mit einer Goldauflösung, so scheidet sich bekanntlich das Gold erst nach einiger Zeit aus und legt sich, wenn man die Mischung sich ganz selbst überläßt, eine zusammenhängende Haut bildend, nur an die Wände des Gefäßes an, in welchem man die Fällung vorgenommen hat. Diese Haut besteht aus lauter kleinen octaëdrischen Krystallen, die auf dieselbe Weise zusammengereiht sind, wie bei dem in der Natur vorkommenden blatt- und blechförmigen Golde. Sie entsteht bei dem Präcipitat dadurch, daß jeder sich ausscheidende Krystall sich mit einer Octaëderfläche auf das Glas absetzt. Rührt man die Auflösung häufig um, und streicht man mit einer Feder die Krystalle, die sich an die Wände des Gefäßes gesetzt haben, von Zeit zu Zeit ab, so erhält man auch einen pulverförmigen Niederschlag, der gewöhnlich größer als der durch Eisenvitriol erhaltene ist, und unter dem

Mikroskop oft sehr schöne und große sechs- und dreiseitige Tafeln erkennen läßt, eine Form, in welcher immer die Octaëder erscheinen, wenn zwei parallele Flächen derselben sehr ausgedehnt sind. Dieselbe Form zeigen auch unter dem Mikroskope die Goldkrystalle, welche sich aus einer verdünnten Auflösung von Goldchlorid ausscheiden, wenn dieselbe einige Tage der Einwirkung des Lichtes ausgesetzt wird. Die Krystalle sind in diesem Fall oft noch größer, als die, welche sich bei der Fällung mit Oxalsäure bilden. Hieraus ergibt sich, daß auch die Krystalle des Goldes, die sich auf nassem Wege bilden, zum regulären Krystallisationssystem gehören und somit alle bekannten Goldkrystalle untereinander und mit denen des gediegenen Goldes einerlei Form haben.

Die Methode, deren ich mich zur Bestimmung des Gewichtes des pulverförmigen Goldes bediente, war in der Regel dieselbe, die ich früher bei Bestimmung des pulverförmigen Kalkspaths und Arragonits gebraucht habe¹⁾, mit der von meinem Bruder eingeführten Abänderung, statt eines kleinen Glascyinders ein Gefäß von Platin in der Form eines Fingerhutes zu nehmen, ohne aber darauf den von Scheerer²⁾ vorgeschlagenen Deckel zu setzen, da mir dessen Nothwendigkeit für die Beweglichkeit der Waage bei der Wägung des Platintiegels in Wasser nicht so dringend schien, und ich die Luftblasen fürchtete, die man bei dem Aufsetzen des Deckels möglicher Weise mit einschließen könnte. Ich versah nur den Platintiegel mit einem Henkel von Platindraht, der in zwei gegenüberstehende Löcher am oberen Ende des Platintiegels gesteckt und beliebig herausgenommen werden konnte, und der oben mit einem Haken versehen war, um ihn in die Schlinge des Haares hängen zu können. Der Platinhenkel gewährte den Vortheil, daß der Tiegel geglüht werden konnte, ohne nöthig zu haben, jenen abzunehmen. Der Niederschlag wurde also, nachdem er ausgeseiht war, vom Filtrum in eine Porzellan-

1) Ann. d. Phys. u. Chem. v. Poggendorff, Bd. XLII, S. 355.

2) A. a. O. B. LXVII, S. 120.

schale mit Wasser gespült, und darin bis zur Benutzung aufbewahrt. Nachdem nun der Tiegel erst im Freien, dann in Wasser befindlich gewogen war, wurde er mit dem Niederschlag gefüllt, und als auch dieser gewogen war, erst im Luftbade getrocknet und dann über der Spirituslampe geglüht. Das Gold schrumpfte hierbei bedeutend zusammen und veränderte seine braune Farbe in die gelbe, liefs sich aber sehr leicht aus dem Tiegel herausnehmen, ohne an ihn zu haften und den Tiegel zu verderben. Nur einmal habe ich mich einer anderen als der angegebenen Methode bedient, und einen Glaskolben mit engem Halse genommen, an dem ein horizontaler Strich eingeschliffen war, bis zu welchem das Glas mit Wasser gefüllt werden mußte. Das Glas wurde erst für sich, dann mit Wasser und darauf mit dem Wasser und Golde gewogen. Dieses wurde dann in einen Platintiegel gespült, getrocknet, geglüht und gewogen. Ich habe aber diese Methode nicht weiter angewandt, da sie gewifs nicht so genau ist, wie die frühere; denn wenn auch das Gold ohne Verlust in den Platintiegel gespült werden kann, so ist es doch schwierig, den Kolben genau bis zum Zeichen zu füllen.

In der folgenden Uebersicht habe ich die Versuche 1 — 8 der Reihe nach, wie sie angestellt sind, aufgeführt, und diejenigen, die mit besonders bereiteten Niederschlägen gemacht sind, mit verschiedenen Nummern, die aber, welche mit verschiedenen Theilen desselben Niederschlages angestellt sind, unter derselben Nummer mit verschiedenen Buchstaben verzeichnet.

1. Mit Eisenvitriol gefälltes Gold:

a) im Platintiegel gewogen:

No.	Absol. Gewicht in Grammen.	Gewichtsver- lust im Wasser.	Temp. des Wassers in 100thl. Sc.	Spec. Gewicht bei der beob- achteten Tem- peratur.	Spec. Gewicht bei 14° R.
1a	12,5324	0,6343	14,8	19,7578	19,7502
b	12,2023	0,6176	12,6	19,7576	19,7447
2	8,6480	1,4367	13,5	19,8260	19,8150
3	5,2038	0,2514	13,4	20,7000	20,6882

No.	Absol. Gewicht in Grammen.	Gewichtsver- lust im VWasser.	Temp. des VWassers in 100thl.Sc.	Spec. Gewicht bei der beob- achteten Tem- peratur.	Spec. Gewicht bei 14° R.
4	5,5646	0,2817	13,9	19,7536	19,7439
5	5,9347	0,3026	16,6	19,6124	19,6097
6a	10,4119	0,5326	15	19,5492	19,5419
b	8,7603	0,4481	17,5	19,5501	19,5501
7	5,1052	0,2609	18,2	19,5677	19,5701

b) im Glaskolben gewogen:

8	9,7621	0,4818	18	20,2617	20,2634
---	--------	--------	----	---------	---------

2. Mit Oxalsäure gefälltes Gold:

im Platintiegel gewogen:

9	6,5978	0,3391	15	19,4863	19,4791
---	--------	--------	----	---------	---------

Diese Resultate sind, wie man sieht, unter sich außerordentlich abweichend, dagegen sind diejenigen, welche mit verschiedenen Theilen eines und desselben Niederschlages angestellt waren, nahe übereinstimmend. Diefes zeigt an, dafs die Ursachen dieser Verschiedenheit nicht in einem fehlerhaften Versuche, sondern in der Beschaffenheit des Niederschlages lagen. Der Niederschlag des Versuches 3, der die hohe Zahl 20,6882 ergeben hatte, war zufällig aus einer sehr verdünnten Goldauflösung erhalten und daher sehr fein; (ich hatte, etwas silberhaltiges, Gold in Königswasser aufgelöst, und damit kein Chlorsilber in der überschüssig zugesetzten Salzsäure aufgelöst bleiben sollte, die Auflösung sehr verdünnt); es schien daher zu folgen, dafs um so feiner der Niederschlag sey, das spec. Gewicht auch um so höher ausfalle und umgekehrt. Um diese Ansicht zu prüfen, bereitete ich eine concentrirte Goldauflösung, die ich mit einer concentrirten Eisenvitriolauflösung fällte. Ich erhielt den Niederschlag des Versuches 7, der unter dem Mikroskop ganz deutliche hexaëdrische Krystalle zeigte und bei der Wägung allerdings auch ein sehr niedriges spec. Gewicht lieferte. Diese Ansicht bestätigt auch der Versuch 9, bei welchem das Gold mit Oxalsäure gefällt wurde. Ich machte die Fällung an einem Morgen, hatte allerdings die Absicht, einen pulverförmigen Niederschlag zu bereiten

und wandte deshalb die oben angegebenen Mittel an, mußte aber am Mittag das Laboratorium verlassen, ehe das Gold völlig niedergeschlagen war, und am Morgen des folgenden Tages fand ich die größere Hälfte als Haut am Glase niedergeschlagen; diese wurde mit dem Pulver gewogen und drückte das Resultat so herab. Ob man durch größere Verdünnung als bei dem Versuche 3 ein noch höheres spec. Gewicht erhalten könnte, habe ich, zufällig verhindert, nicht ausgemacht, ist jedoch sehr wahrscheinlich.

Wenn so die größere Vertheilung und also auch die größere Oberfläche von solchem Einfluß auf das spec. Gewicht ist, so habe ich mir die Frage aufgeworfen, ob wohl schon eine mechanische, wenn auch gröbere Vertheilung doch schon von einem Einfluß sey, und habe daher das geschmolzene und gepresste Gold gefeilt. Das gefeilte Gold wurde, um es von allen Unreinigkeiten zu befreien, mit Wasser gekocht, dann mit Aether digerirt und darauf das spec. Gewicht wie früher bestimmt; ich erhielt aber nur das niedrige spec. Gewicht 19,2178 (Temp. 16,9 C.), und allerdings ist auch wohl das gefeilte Gold in Vergleich mit einem Niederschlag auch aus der concentrirtesten Auflösung sehr grob zu nennen. Noch weniger Einfluß zeigte sich daher bei einem andern Versuche, bei welchem eine Parthie kleiner vor dem Löthrohr erhaltener Kügelchen, von der Gröfse kleiner Stecknadelköpfe, angewandt wurden. Auch hier erhielt ich das niedrige spec. Gewicht 19,2721 (Temp. 18,2 C.).

Ich habe ferner noch versucht, ob es von Einfluß sey, wenn man das Pulver getrocknet anwende, da es wohl möglich seyn könnte, daß die Oberfläche, einmal trocken geworden, sich nicht wieder so vollständig wie früher benetze. Ich trocknete daher den Rest des Niederschlages, mit welchem der Versuch 7 angestellt war, nun an der Luft, kochte ihn dann längere Zeit mit Wasser und bestimmte sein spec. Gewicht. Ich fand dasselbe nun 19,5622 statt 19,5701 wie früher, so daß man sieht, daß dieser Umstand von keinem großen Einfluß gewesen ist. Der pulverförmige

Niederschlag, getrocknet und unter dem Prägestock zusammengepreßt, hatte nur ein spec. Gewicht 18,0194.

Specifisches Gewicht des pulverförmigen Silbers.

Das spec. Gewicht des pulverförmigen Silbers ist schon von Herrn Karsten bestimmt worden ¹⁾. Das Silber wurde durch Fällung aus salpetersaurem Silberoxyd durch Kupfer erhalten, und die Bestimmung des spec. Gewichts geschah in dem Leslie'schen oder vielmehr Say'schen Apparat. Das Resultat war 10,4282 bei einer Temperatur von 0°.

Ich wandte ein Pulver an, das ich aus der Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd durch Eisenvitriol gefällt hatte. Der Niederschlag, den ich bei verschiedenen Fällungen erhielt, war zuweilen sehr deutlich krystallinisch, zum Theil schon glänzend, und die Krystalle waren unter dem Mikroskop ganz deutlich als Octaëder mit abgestumpften Ecken zu erkennen; gröfsere Krystalle erschienen als sechsseitige Tafeln, wie die durch Oxalsäure gefällten Goldkrystalle, nur von beträchtlicherer Gröfse.

No.	Absol. Gewicht in Grammen.	Gewichtsver- lust im Wasser.	Temp. des Wassers in 100thl. Sc.	Spec. Gewicht bei der beob- achteten Tem- peratur.	Spec. Gewicht bei 14° R.
1	9,8250	0,9310	14,3	10,5532	10,5485
2	4,9347	0,4647	14,1	10,6191	10,6139

Der Niederschlag des Versuches 1 war, wie die Betrachtung unter dem Mikroskop ergab, verhältnißmäfsig viel gröber, als der des Versuches 2.

Specifisches Gewicht des pulverförmigen Platins.

Das spec. Gewicht des pulverförmigen Platins, welches durch Erhitzung des Oxyds erhalten war, wird von Playfair und Joule ²⁾ zu 17,890, das des eigentlichen Platinmohrs von Liebig ³⁾ nach drei verschiedenen zu 17,572,

1) Abh. der Acad. der Wissensch. für 1831, phys. Klasse, S. 245.

2) *Mem. and proceed. of the chem. Soc.*, p. XVII, S. 72.

3) *Ann. d. Chem. u. Phys.* von Poggendorff, Bd. XVII, S. 104.

15,780 und 16,319 angegeben. Ich habe diesen letzteren gewogen und verdanke ihn der Güte des Herrn Mitscherlich, der ihn durch Fällung einer Auflösung von Platinchlorid mit kohlensaurem Natron und Zucker bereitet hatte. Unter dem Mikroskop konnte auch bei der stärksten Vergrößerung nichts von einer bestimmten Form erkannt werden; er erschien, wie der sehr feine Niederschlag des Goldes durch Eisenvitriol, nur aus sehr feinen schwarzen Körnern zu bestehen. 2,0213 Grm. verloren im Wasser von $15^{\circ},7$ C. 0,773, so daß hiernach das spec. Gewicht dieses Platins die außerordentliche Höhe von 26,1488 bei $15^{\circ},7$ C. oder von 26,1418 bei 14° R. erhalten würde. Ich habe den Versuch nur mit einer kleinen Quantität angestellt und ihn noch nicht wiederholt, aber es ist mir bei dem Versuche gar kein Unfall begegnet, und ich habe daher keinen Grund, dem Resultate zu mißtrauen.

Das spec. Gewicht des Platins in Blechen habe ich nicht besonders bestimmt, es schwankt nach den verschiedenen Angaben bekanntlich zwischen 21 und 22.

Specifisches Gewicht des schwefelsauren Baryts.

A. Bei größeren Krystallen.

Das spec. Gewicht eines Schwerspathkrystalls von Freiberg wird von Mohs¹⁾ zu 4,446, des Schwerspaths im Allgemeinen von Breithaupt²⁾ zu 4,35 — 4,59 angegeben.

Ich habe mehrere durchsichtige Krystalle von verschiedenen Fundorten gewogen:

- 1) einen Krystall aus dem Amalienstollen zu Silbach bei Meschede in Westphalen, Querprisma d (Haüy);
- 2) einen anderen Krystall ebendaher, Querprisma d ;
- 3) einen Krystall von Przibram in Böhmen, Querpr. d ;
- 4) einen Krystall von Champeix in d. Auvergne, Querpr. d ;
- 5) mehrere Bruchstücke daher;
- 6) das größte derselben;

1) Naturgeschichte des Mineralreiches von Fr. Mohs, bearb. von Zippe, Th. II, S. 128.

2) Handbuch der Mineralogie von A. Breithaupt, Th. II, S. 190.

7) ein Krystallbruchstück von Dufton in Cumberland,
Längsprisma 0.

No.	Absol. Gewicht in Grammen.	Gewichtsver- lust im Wasser.	Temp. des Wassers in 100thl. Sc.	Spec. Gewicht bei der beob- achteten Tem- peratur.	Spec. Gewicht bei 14° R.
1	1,7219	0,3838	19	4,4864	4,4875
2	2,5823	0,5756	16,3	4,4863	4,4855
3	1,8272	0,4073	20,0	4,4861	4,4808
4	5,3478	1,1936	16,0	4,4808	4,4798
5	9,4036	2,0994	18,6	4,4791	4,4799
6	3,0402	0,6782	19,6	4,4791	4,4808
7	6,3433	1,4164	16,2	4,4785 ¹⁾	4,4776

Den Schwerspathkrystall von Silbach No. 1 hatte auf meine Bitte Herr Prof. Rammelsberg die Güte zu analysiren. Die Analyse lieferte:

Ba \ddot{S} 99,40

Ba \ddot{S} mit Spuren von $\dot{S}r \ddot{S}$ 0,60

100,00

Der Schwerspath von Silbach ist daher so gut wie reiner schwefelsaurer Baryt zu betrachten. Dasselbe gilt auch von den Schwerspathen von Przibram und Champeix, da sie in dem spec. Gewicht fast ganz mit ihm übereinstimmen. Die Krystalle von Dufton mögen bei ihrem geringeren spec. Gewicht wohl schon etwas grössere Mengen von schwefelsaurem Strontian enthalten.

B. Im pulverförmigen Zustande.

Das spec. Gewicht der pulverförmigen schwefelsauren Baryterde wird von Karsten²⁾ zu 4,2003 angegeben. Ich stellte mir die meinige durch Fällung einer Auflösung von salzsaurer Baryterde durch Schwefelsäure dar. Sie bildete ein äußerst feines Pulver, das aber aus lauter kleinen prismatischen Krystallen bestand, deren Form und Ueberein-

1) Das hohe spec. Gewicht, welches Breithaupt angiebt, habe ich nicht gefunden, und es wäre wichtig zu erfahren, von welchem Fundort der Schwerspath ist, der dieses hohe spec. Gewicht zeigt.

2) Abb. der Akad. der Wissensch. für 1831, phys. Klasse, S. 251.

stimmung mit den natürlichen Schwerspathkrystallen jedoch nicht zu ermitteln war. Es wurden zwei verschieden bereite-
tete Niederschläge gewogen, die folgende Resultate gaben:

No.	Absol. Gewicht in Grammen.	Gewichtsver- lust im Wasser.	Temp. des Wassers in 100thl. Sc.	Spec. Gewicht bei der beob- achteten Tem- peratur.	Spec. Gewicht bei 14° R.
1	2,7462	0,6072	14°	4,5229	4,5209
2	3,2108	0,7086	22°	4,5312	4,5350

Um zu sehen, welchen Einfluss die mechanische Zerklei-
nerung hätte, wurde sowohl Schwerspath von Champeix (1)
als von Dufton (2) im Achatmörser zerrieben. Das Pulver
war unter dem Mikroskop betrachtet, im Vergleich mit dem
chemischen Niederschlag, noch grob zu nennen. Ich erhielt
hierbei folgende Resultate:

1	10,1014	2,2535	20°	4,4825	4,4847
2	9,8091	2,1896	18°	4,4799	4,48027

Welchen Einfluss die noch weiter getriebene mechani-
sche Zerkleinerung ausüben würde, habe ich noch nicht
weiter untersucht.

Folgerungen.

Aus den angeführten Versuchen ergibt sich:

- 1) dafs die Bestimmungen des spec. Gewichtes stets höher
ausfallen, wenn der Körper als chemischer Niederschlag
in fein vertheiltem Zustande, als wenn er in gröfseren
Krystallen oder derben Massen gewogen wird;
- 2) dafs im ersteren Falle mit der gröfsern Feinheit des
Pulvers auch das spec. Gewicht steigt.

Da wenigstens beim Golde und Silber die Krystallform der
geschmolzenen Metalle und ihrer chemischen Niederschläge
vollkommen dieselbe ist, so ergibt sich, dafs wenn auch
das spec. Gewicht der chemischen Niederschläge höher ge-
funden wurde, als das der geschmolzenen Metalle, es des-
halb noch nicht wirklich höher ist, sondern dafs diefs an-
scheinend höhere Gewicht nur eine Folge der gröfseren
Vertheilung der Masse ist. Der Grund dieser Erscheinung
kann

kann, wie mir scheint, nur darin gesucht werden, daß die Körper in sehr fein vertheiltem Zustande die Fähigkeit haben, das Wasser zu verdichten, wie es bekannt ist, daß sie die Fähigkeit haben, die Gasarten zu verdichten. Man wägt also im Wasser nicht den Körper allein, sondern mit einer Hülle von verdichtetem Wasser, und erhält auf diese Weise für den Verlust im Wasser eine niedrigere, und bei der Division in das absolute Gewicht des Körpers für das spec. Gewicht desselben eine höhere Zahl. Allerdings ist das Wasser nur sehr wenig compressibel, aber wenn die Buxbaumkohle 35 Volume Kohlensäuregas absorbiren kann, so sieht man, wie bedeutend die absorbirende Vermögen der pulverförmigen Körper ist, und es ist bei den specifisch schweren Körpern gewiß um so größer.

Bei dem schwefelsauren Baryt hat die Wägung des chemischen Niederschlags ebenfalls ein höheres spec. Gewicht als die der in der Natur vorkommenden Krystalle gegeben, aber hier ist dieß Resultat noch nicht völlig entscheidend, da noch nicht der Beweis geliefert ist, daß die in der Natur vorkommenden Krystalle dieselbe Form haben, wie die des chemischen Niederschlags. — Daß der zerriebene Schwerspath wie das gefeilte Gold nicht die Wirkung äußert, wie der chemische Niederschlag, scheint darin seinen Grund zu haben, daß die mechanische Zerkleinerung eine so feine Vertheilung der Masse, wie der chemische Niederschlag nicht hervorgebracht hat, aber es zeigt auch zugleich, daß schon eine bedeutende Vertheilung der Masse dazu gehört, die angegebene Wirkung hervorzubringen.

Es ist in der neueren Zeit besonders durch Beudant gebräuchlich geworden, das Gewicht der Mineralien, wenn es auf genaue Versuche ankommt, stets an pulverförmigen Körpern zu bestimmen; um die Fehler zu vermeiden, die durch die Höhlungen entstehen, welche in den größeren Krystallen mehr oder weniger stets vorkommen. Allerdings finden sich solche Höhlungen, wenn auch besonders nur bei Zwillingkrystallen und bei fasrigen und körnigen Aggregaten, die man deshalb nicht ohne Noth zur Bestimmung des

spec. Gewichts anwenden sollte; und da die vorigen Versuche zeigen, daß ein gröbliches Pulver nur von äußerst geringem Einfluß auf das spec. Gewicht ist, so würde ein solches Pulver immer angewandt werden können. Chemische Niederschläge sind aber dagegen zur Bestimmung des spec. Gewichts nun nicht anzuwenden, weil dieses bei der von mir befolgten Methode bei solchen immer zu hoch ausfällt. Aber auch die Leslie'sche Methode scheint einem ähnlichen Fehler im entgegengesetzten Sinne unterworfen zu seyn, wenigstens nach den Karsten'schen Versuchen zu urtheilen, deren Resultate bei pulverförmigen Körpern stets zu niedrig ausgefallen sind. Dennoch ist die Bestimmung des specifischen Gewichts auch von Körpern in solcher feinen Vertheilung, wie der chemische Niederschlag sie liefert, von der höchsten Wichtigkeit, weil von so völliger Reinheit, wie man diesen erhalten kann, die Krystalle in der Natur oft gar nicht vorkommen, oder die Körper oft gar nicht anders als in solchen Zuständen zu erhalten sind; es wäre also sehr wichtig, auch für die Bestimmung des spec. Gewichts der chemischen Niederschläge eine richtige und genaue Methode zu ersinnen.

II. *Das Bluten des Rebstocks unter den Tropen;* *von H. Karsten.*

Beim Lesen von E. Brücke's Arbeit über diesen Gegenstand (diese Annalen, Bd. 63, p. 178) entstand in mir der Wunsch, zu erfahren, wie sich in den Gegenden des beständigen Frühlings die durch den aufsteigenden Saft hervorgebrachte Kraft äußern möge.

Zu jener Zeit, wie mir Brücke's Arbeit bekannt wurde, befand ich mich in Venezuela in der Provinz Caracas, wo an mehreren Orten Rebstöcke gepflanzt waren. Sowohl in Puerto-Cabello wie in La-Guayra hörte ich, daß man in einem Jahre, wenn das Beschneiden zweckmäÙig besorgt und das Begießen nicht versäumt wurde, dreimal reife Früchte von ausgezeichnete Güte und GröÙe ernten könne¹⁾.

Im Juli 1846 hatte ich durch die liebenswürdige Bereitwilligkeit meines Freundes Harrassowitz Gelegenheit, in Mayquetia, einem bei La-Guayra gelegenen Orte, einen Rebstock auf das Steigen des Saftes zu prüfen; es erfolgte jedoch in der seit lange regenlosen Zeit kein Nässen der Schnittfläche, was nach den Mittheilungen des Besitzers zu andern Jahreszeiten zuweilen stattfindet. Bald nach dem Beschneiden entfalteten sich auch hier neue Knospen und Blüten.

Auch in dem kühleren Klima der höheren Gebirge traf ich in der deutschen Colonie Tovar, eine Tagereise westlich von Caracas, eine Pflanzung von Rebstöcken, die seit vier Jahren angelegt war, bisher zwar noch keine Früchte getragen, doch in den letzten Jahren schon in kräftigen Stöcken geblüht hatte. Die opfernde Güte des Herrn Alexander Benitz, Vorstehers dieser Colonie, setzte

1) Die mittlere Wärme La-Guayra's beträgt 20°,8 R. Das niedrigste Monatsmittel von 19°,86 R. fällt auf den December, das höchste von 22°,2 R. auf den August.

mich auch hier in den Stand, von den vorhandenen Stöcken mir für meine Versuche nach Bedürfnis auswählen zu können, und ich glaubte zu Gunsten der Wissenschaft die Regeln der Bescheidenheit außer Acht lassen zu dürfen.

Die Colonie Tovar liegt 5300' hoch, in einem gegen Osten offenen, unter 30° sich senkenden Gebirgsthale; gegen Norden und Süden sowohl wie gegen Westen durch bewaldete Höhen eingeschlossen, deren Gipfel im Westen 6000' misst.

Regelmäßig herrscht hier während des Tages Ost- oder Südostwind, der bei Sonnenuntergang dem, von dem westlichen Rücken herabfallenden Westwinde in größerer oder geringerer Höhe Platz macht und die Gegend ihres Zusammentreffens durch dichten Nebel bezeichnet. Gewöhnlich findet dies in den tiefer gelegenen Gegenden des Thales statt, so daß die Colonie während des kühleren, oft schärfer wehenden Westes von dem tiefen, reinen Azur sich des ruhigen klaren Lichtes der zahllosen Gestirne erfreut.

Doch in der Regenzeit, die gewöhnlich von der Mitte des Maies bis zur Mitte des Decembers anhält, sind auch die Nächte häufig durch Nebel- und Regenwolken verfinstert, die aus dem in wärmeren Gegenden aufgenommenen Wassergase hier sich bilden.

Während der trockenen Jahreszeit fällt nicht selten gar kein Regen, die Pflanzenwelt ist auf die Feuchtigkeit des Bodens und das Wassergas der Luft angewiesen, wenn nicht die feuchtere Luft der Thäler in der Nacht durch einen stärkeren Ostwind bis in diese Höhe getragen wird, und sich ihres Ueberflusses hier erst entladet.

Im Jahre 1846 fiel am 4. April der erste Regen seit Mitte Decembers, und wiederholte sich einige Tage mit Nordwest; die eigentliche Regenzeit begann jedoch erst im Mai. Es regnete zuletzt in diesem Jahre am 12. December; im Ganzen waren im Laufe des Jahres 1^{mm},033 Wasser gefallen, von denen 0^{mm},150 auf den September kommen. Das Mittel der Verdunstungsmenge ist in der Regenzeit = 1^{mm},7, für die trockene Jahreszeit = 4^{mm},0.

Die mittlere Wärme des Jahres ist $14^{\circ},4$ R., die auf die Monate im Mittel wie folgt vertheilt ist:

Januar	$13^{\circ},12$	Mai	$14^{\circ},62$	September	$15^{\circ},12$
Februar	$13^{\circ},62$	Juni	$14^{\circ},82$	October	$14^{\circ},5$
März	$14^{\circ},25$	Juli	15	November	$14^{\circ},5$
April	$14^{\circ},62$	August	15	December	$13^{\circ},8$

Das größte Mittags-Mittel fällt auf den Juli mit $22^{\circ},75$ R., die geringste mittlere Wärme der Nacht, aus der vor Sonnenaufgang gemessenen Wärme eines Baches erschlossen, ist im März mit $8^{\circ},1$ R. beobachtet.



Ich stellte die Versuche mit derselben Glasröhre an, die mein Freund Brücke dazu benutzt und mir auf meine Bitte dazu überschickt hatte; sie besaß die in nebenstehender Figur abgebildete Form. Der Durchmesser des dickeren Theiles der Röhre war größer oder geringer, je nach der Dicke des Zweiges, auf den derselbe gesetzt wurde; der innere Durchmesser des dünneren Theiles belief sich auf 1 bis $1,3$ Millimeter. Diese Röhren wurden so weit mit Quecksilber gefüllt, daß dasselbe, wenn sie vertical standen, den Raum *abc* ausfüllten und die durch den engeren Theil hervorgebrachte Capillardepresion bemerkt. — Es wurden dieselben vermittelst Kautschukröhren unter den Vorsichtsmafsregeln befestigt, die schon Brücke (a. a. O.) beschrieben. Die Pflanzen, die ich benutzte, standen frei an dem östlichen Abhange des Berges. Es wurden Vorkehrungen getroffen, das Rohr vor den Sonnenstrahlen zu schützen.

Ich stellte mir folgende Fragen:

- 1) wann ist das tägliche Maximum und Minimum des Saftdruckes?
- 2) wie verhält sich dieser in den verschiedenen Jahreszeiten?
- 3) übt der Mond einen Einfluß auf das Steigen des Saftes?
- 4) welche Kraft oder welche Kräfte fördern die Bewegung des Pflanzensaftes?

Für die Beantwortung dieser Fragen war es nöthig, unter möglichst verschiedenen Verhältnissen die Versuche anzustellen. Die ersten Beobachtungen vom 4. bis 22. October geschahen an vier Rebstöcken, denen ich nur einen Ast nahm, um das Steigrohr aufzusetzen, während noch mehrere beblätterte Aeste blieben.

Es ergab sich, dafs bei gleichmäfsiger Witterung der niedrigste Stand des Quecksilbers um 2 — 3 Uhr Nachmittags stattfand; der höchste dagegen Morgens um 6 oder 8 Uhr, was davon abhing, ob die Blätter während der Nacht mit Thau bedeckt waren oder nicht. Sehr einfach erklärt sich dies Verhalten aus der durch die Blätter bewirkten Verdunstung, die am geringsten in der Nacht bis Morgens um 8 Uhr war, wo sich die Blätter mit Thau bedeckt hatten, am grössten dagegen Nachmittags zur angegebenen Zeit, wo die geringste Spannkraft des atmosphärischen Wassergases stattfindet.

Veränderungen in der Atmosphäre änderten diese Verhältnisse, während welcher Zeit die Wurzeln gleichförmig thätig zur Aufnahme des Wassers blieben; daher der grösste Druck, die Saftfülle, zur Zeit der geringsten Verdunstung und umgekehrt stattfand.

Es äufsert sich diese Druckveränderung in der Quecksilbersäule in dem Steigrohre, das mit dem abgeschnittenen Zweige verbunden ist, als Steigen und Fallen der Oberfläche desselben; ein solches Steigen und Fallen aber auch in der lebenden Pflanze annehmen zu wollen, erinnert an die unklaren Ideen eines Saftkreislaufes, eines aufsteigenden und absteigenden Rindensafts, den man durch unpassende Vergleiche mit dem Thierkörper in der Pflanze voraussetzte. Der Saft fällt nicht in der Pflanze, denn es bieten weder die Wurzeln und die unteren Theile des Stammes leere Räume für eine herabsteigende Flüssigkeit, noch sind es die Spitzen der Zweige, die zuerst sich mit Luft füllen statt des Zellsaftes.

Dagegen wird durch das Verhältnifs der Verdunstung durch die Blätter zu der Aufnahme von Flüssigkeit durch

die Wurzeln ein größerer oder geringerer Saftgehalt des Pflanzenkörpers hervorgebracht.

So wie einerseits größere Trockenheit der Luft den Druck des Saftes auf das Quecksilber schwächt, so thut das andererseits auch größere Trockenheit des Bodens, was die beigefügten Beobachtungen deutlich zeigen.

Beobachtet man an blattlosen Stämmen, wie ich es vom 23. October bis zum 7. December that, so ist ein tägliches Schwanken nicht mehr wahrzunehmen; bei unveränderter Witterung findet eine gleichförmige Vermehrung des Druckes statt, ein warmer Regen steigert denselben mehr wie ein kalter, so wie eine längere Trockenheit die Saftfülle vermindert.

Hiernach muß nun, wie es die Beobachtung überdies bestätigte, in der regenlosen Jahreszeit auch unter den Tropen das Steigen des Saftes unterbrochen werden, da durch die Thätigkeit der Wurzeln das durch die Blätter Verdunstete nicht wieder ersetzt werden kann.

Im Januar setzte ich, nachdem seit vier Wochen kein Regen gefallen war, auf mehrere ast- und blattlose Stämme die Steigröhren, der Stand des Quecksilbers blieb jedoch in denselben ohne Veränderung.

Man sieht, wie sehr diejenigen irren, die da glauben, daß das Steigen des Saftes durch die Verdunstung allein bewerkstelligt werde; diese ist im Januar in jener Gegend noch einmal so groß wie im October, dennoch fand zu jener Zeit kein Steigen des Saftes statt, während im October die Quecksilbersäule mit einer Kraft, die den Druck einer ganzen Atmosphärenhöhe übertrifft, in die Höhe geprefst wurde.

Ich beobachtete nämlich am 28. October, Abends 9 Uhr, einen Unterschied der Quecksilberhöhen von 28,25 pariser Zoll an einem blattlosen Stamme. Diefes Maximum der Druckhöhe wird anscheinend von den von Steph. Hales in England beobachteten von 38 engl. Zollen Quecksilber weit übertroffen. Brücke indessen zeigte in seiner oben bezeichneten Schrift, daß man, um die Maxima vergleichbar

zu machen, von dem beobachteten Drucke den einer Saftsäule abziehen muß, deren Höhe gleich ist der Erhebung des höchsten Punktes des Weinstockes über den Nullpunkt der Quecksilbersäule. Reducirt man nun demgemäfs das von Hales gefundene Maximum nach den von Brücke seinen Rechnungen zum Grunde gelegten Angaben, so bleiben von den 38 engl. Zollen nur 19,09 pariser Zolle übrig. Da nun der von mir gebrauchte Stock keine weiteren Zweige hatte, so kommt das an ihm beobachtete Maximum ohne allen Abzug in Rechnung und ist demnach um 9,16 pariser Zoll gröfser als das gröfste der in Europa beobachteten Maxima, wobei noch zu bemerken ist, dafs meine Beobachtungen nicht einmal in der günstigsten Jahreszeit für die Beobachtung des Jahresmaximum des Saftdruckes gemacht sind, das sicher im Monat Mai eintreten wird, wo nach fast halbjähriger Trockenheit die ersten Regengüsse den eingetrockneten Boden durchdringen, die Thätigkeit der Wurzeln von neuem erregen, die Umwandlung der Stöcke und die Bildung neuer Gewebe möglich machen.

Wegen der im November nur schwachen Entwicklung neuer Zellen in dem cambialen Gewebe konnte ich auch längere Zeit, wie es in dem Frühlinge der gemäfsigten Zone möglich ist, ohne Störung in der Saftbewegung zu bemerken, an demselben Stocke beobachten: bis das Schwellen der Knospen eine Unregelmäfsigkeit derselben verkündete.

Nach einem allgemein verbreiteten Volksglauben ist die Saftfülle von den Mondphasen abhängig, zur Zeit des Vollmondes soll der Saft steigen, zur Zeit des Neumondes fallen; man erhält oft zugleich als Erklärung dieser vermeintlichen Beobachtung, es sey die Anziehungskraft des Mondes, die das Fallen und Steigen bewirke. Abgesehen nun davon, dafs es sich gerade umgekehrt verhalten müfste, wenn überhaupt eine Einwirkung des Mondes in dieser Weise auf den lebenden Körper möglich wäre, ist auch die Thatsache an sich noch zweifelhaft; meine Beobachtungen sprechen wenigstens nicht dafür.

Vergleicht man zuerst die Angaben vom 5. und 20. Octo-

ber, die zur Zeit des Voll- und Neumondes an solchen Stücken beobachtet, die noch beblätterte Zweige besaßen; dann die vom 2. und 18. November, wo an blattlosen Stämmen beobachtet wurde: so sieht man, daß während der Nacht der in Vermehrung oder Verminderung begriffene Druck des Saftes auf die Quecksilbersäule keine Abweichung erlitt, die nicht als durch die Witterung hervorgebracht zu erklären wäre. Die gleiche Höhe der Quecksilbersäule von 24 Zoll vom 18. November und 2. December, ebenso mit der Zeit des Neu- und Vollmondes zusammentreffend, ist gleichfalls nicht zu Gunsten dieser Hypothese.

Ueberdies stellte ich noch unmittelbare Messungen des Saftes einer anderen Schlingpflanze an, des *Cissus pubescens*, die (wegen ihres großen Gehaltes an klarem reinschmeckenden Saft) als *bejuco de aqua* (Wasserranke) bekannt ist. Schneidet man den Stamm dieser Pflanze durch, so nassen sich zwar die Schnittflächen, es fließt jedoch kein Saft aus; dieß erfolgt augenblicklich mit Heftigkeit, sobald man einen zweiten Schnitt unterhalb oder oberhalb des ersten macht.

Ich schnitt nun im März und April zur Zeit des Mondwechsels gemessene Stücke gleichdicker Stämme ab, und fing das ausfließende Wasser auf; es verminderte¹⁾ sich in einem bestimmten Verhältnisse, bis gegen das Ende der trockenen Jahreszeit gar kein Saft mehr ausfloß²⁾.

Bemerkenswerth scheint mir noch, daß die jedesmal abgedunsteten Säfte, ungeachtet ihres verringerten Volumens, stets fast eine gleiche Menge fester Stoffe zurückließen.

Um über die zum Steigen des Saftes mitwirkenden Kräfte aus dem Bau des Gewebes und dem Verhältnisse der in

1) 15. März: 124 Grm.; 29. März: 71 Grm.; 12. April: 35 Grm.; 20. April: = 0.

2) Diese Beobachtungen stimmen nicht mit den Angaben Aublet's, der in Guyana die Schlingpflanzen das ganze Jahr hindurch bluten sah, und nicht mit denen Meyen's, der dasselbe auf Leçon beobachtet hat; ich kann mir dieß nicht anders erklären, als daß in jenen Gegenden die Regenzeit nicht so lange aussetzt, denn die Bodenfeuchtigkeit allein bewirkt nicht das Saftsteigen, wie ich an dem *Cissus* sah, der in der Nähe des Flusses stand.

demselben vorhandenen Absonderungsstoffe vielleicht Andeutungen zu erhalten, unternahm ich die anatomische Untersuchung jedes abgeschnittenen Stockes, wobei ich meine besondere Aufmerksamkeit dem Stärkmehl zuwendete, da es der Körper ist, dem man nach seiner Umwandlung in auflösliche Stoffe eine besondere Wirksamkeit in dieser Hinsicht zuschreibt.

Bei jedem Versuch habe ich das Ergebniss dieser Untersuchung hinzugefügt. Es bildet sich die Stärke in den jüngeren Trieben, zuerst treten hier Bläschen auf mit einer Flüssigkeit angefüllt, die durch Jod gelb gefärbt wird. Dieser sich durch Jod gelb färbende Inhalt verändert sich zuerst in der Mitte der Markstrahlen in den etwas älteren Theilen auf die Weise, dass er durch Jod blau gefärbt wird. (Man vergleiche z. B. die Beobachtungen vom 17. October und 13. November.)

Die spätere Umwandlung des Stärkmehls in gummiartige Stoffe geht zuerst in denjenigen Zellen vor sich, die verdickte Wandungen bekommen; diese Stoffe sind es dann, die mittelst Diffusion zur Hebung der von den Wurzeln aufgenommenen Flüssigkeit beitragen können.

Die Bewegung der Flüssigkeit in dem Pflanzengewebe wird durch verschieden wirkende Kräfte befördert. Zuerst sind es die äusseren meistens atmosphärischen Verhältnisse, die wir schon oben besprochen haben, welche bewirken, dass das Gewebe der Pflanzen an einer Stelle austrocknet und dann von der benachbarten feuchten das ihm Entzogene zu ersetzen sucht. Zu dieser Ausgleichung tragen nun die dem Gewebe selbst eigenthümlichen Grundkräfte der Imbibition und Capillarattraction, ferner die Diffusion des Zelleninhaltes mit den von aussen zugeführten Stoffen, und drittens das der Zellenmembran inwohnende Wachsthumvermögen durch Intusception bei.

Stephan Hales zog aus seinen bekannten Versuchen über die Kraft, mit welcher der Saft der Rebstöcke zu verschiedenen Zeiten aus den Spiralröhren hervorquillt, den Schluss, dass die Haarröhrchen-Anziehung und die durch

die Wärme bewirkte Verdunstung die Ursache der Saftbewegung sey. So entschieden es nun auch ist, daß die Aufsaugung von Flüssigkeit in die Zellenhäute und die Haarröhrchen-Anziehung der Zwischenzellgänge die ausgebreitetste Wirkung auf die Bewegung der Flüssigkeit im Pflanzenkörper ausüben, so ist sie doch nicht hinreichend, die oft sehr weiten Gefäße und Zellen zu füllen und den von ersteren aufgenommenen Saft mit einer solchen Kraft steigen zu lassen, wie es uns die Versuche zeigen.

Brücke zeigte (a. a. O.), wie viel der hydrostatische Druck der in dem Zellgewebe zuerst aufwärts gestiegenen Flüssigkeit dazu beitragen kann, die Gefäße zu füllen.

Diese rein mechanische Fortbewegung des Pflanzensaftes wird nun überdiß unterstützt und erhöht durch das Mischungsbestreben der chemisch verschiedenen Stoffe des Zelleninhaltes und der Zwischenzellgänge. Die Diffusion ist es besonders, die in Verbindung mit dem Wachsthumsvermögen der Zellmembran die Aufnahme der Flüssigkeiten in dem Pflanzenkörper vermittelt. Daß insbesondere die Wurzeln diese Vermittlungsorgane sind, wird sowohl aus den früher wie aus den jetzt von mir mitzutheilenden Versuchen hinreichend bewiesen; daß jedoch hier die Haarröhrchen-Anziehung allein nicht ausreiche, die Aufnahme von Flüssigkeit aus dem Boden zu erklären, ist uns aus des geistvollen Davy's Erörterungen bekannt.

Bevor ich weiter auf diesen Gegenstand eingehe, mag es erlaubt seyn, den Bau der Wurzeln, wie ich ihn nicht nur bei dem Weinstock, sondern bei allen Dicotylen, die ich darauf untersuchte, bei allen Monocotylen und Farren gefunden habe, kurz zu vergegenwärtigen.

Die ausgewachsenen Theile der Wurzeln bestehen aus Spiralfasern und verwandten Formen, die bei den Monocotylen und Farren immer (wenige niedrige Farren ausgenommen) in einen Cylinder gestellt sind, der ein Markgewebe umschließt, das vielen Dicotylen fehlt, und von einem Rindengewebe umgeben ist. Alle diese Theile werden in einer Zellengruppe der Wurzelspitze gebildet, unterhalb

einer Gewebeschicht, die nach außen abgeworfen wird, während sie an der inneren diesem Bildungspunkte zugewendeten Seite sich erneut. Es ist dies das Gewebe, auf welches Link zuerst aufmerksam machte, das de Candolle Wurzelschwämmchen nannte, indem er meinte, daß es entweder durch Hygroskopicität und Capillarität, oder auch »was wahrscheinlicher« durch die unmittelbare Einwirkung einer Lebenscontractilität derselben, durch ein abwechselndes Ausdehnen und Zusammenziehen seiner Zellen Flüssigkeit einsaugt¹⁾. Diese abentheuerliche Meinung verschwindet bald, wenn man den Entwicklungsgang dieses Gewebes verfolgt. Das schon oben erwähnte, auf der inneren Seite dieses Wurzelschwämmchens befindliche, Zellen bildende Gewebe ändert sich auf der centralen Seite in die Fasern und die Zellen des Markes und der Rinde mit ihrer Oberhaut um, während auf der peripherischen Seite die Zellen des Wurzelschwämmchens daraus hervorgehen. In dem Mittelpunkt des Cambium, dem eigentlichen Sitz der Zellenbildung, sind nur schleimige, eiweißartige? Stoffe enthalten, die durch Jod gelb gefärbt werden; die für die Umformung im Gewebe bestimmte Generation füllt sich zuerst mit Stärke, die später wieder verschwindet, während sich der sogenannte Zellkern unter Aufnahme von Kohlensäure²⁾ bis zur Größe der Mutterzellen ausdehnt und mit gummiartigem Schleime füllt³⁾. In den ausgewachsenen jüngsten Bast- und Holzfasern findet sich an der Stelle dieses Stoffes ein Gummi⁴⁾,

1) *Physiologie végétale* par A. P. de Candolle. Paris 1832, p. 71.

2) Man überzeugt sich leicht durch das Mikroskop von der Natur dieses Gases durch Hinzufügung einer Lösung von Aetz-Ammoniak oder -Baryt zu dem Object, die das in den Zwischenzellräumen enthaltene Gas meistens nicht aufsaugt.

3) Die großen Wurzelschwämmchen einer Palme (*Iriarteia praemorsa* Kl.) gab mir Gelegenheit, den Stoff in etwas größerer Menge zu erhalten, er löste sich im Wasser, wurde aus dieser Lösung durch Alkohol und Aether wie durch Bleiessig und Bleizucker gefällt, nicht durch Borax verdickt.

4) Dies Gummi löst sich im Wasser, wird durch Aether und Alkohol aus dieser Lösung gefällt, der Niederschlag ist im Wasser löslich. Bleizucker, Borax, Alaun schwefelsaures Eisenoxydul und Eisenchlorid fallen es nicht, wohl aber Bleiessig.

während der Schleim des Wurzelschwämmchens noch mehr Kohlensäure absorbiert, bis derselbe in den äußersten Schichten endlich wieder ganz verschwindet und die Zellen mit Kohlensäure gefüllt zurückläßt¹⁾.

Diese Umwandlung der Stärke in einen Stoff, der mit Begierde die in der Nähe der Wurzelspitze befindliche Kohlensäure und Wasser aufsaugt, ist nun ohne Zweifel die Ursache der Flüssigkeitsaufnahme und -Vermehrung der äußeren Schichten des Wurzelschwämmchens, dessen Zellen als todte Behälter anzusehen sind (da sie weder selbst weiter wachsen, noch in ihrem Innern neugebildete Zellen beherbergen), deren schleimiger, gummiartiger Inhalt, als Träger der unorganischen Nahrungsmittel der Pflanzen, sich fortwährend mit den von außen hinzutretenden Stoffen mischt²⁾, welche Mischung durch Imbibition der benachbarten Zellmembran nach innen und aufwärts geleitet wird, um diesen Geweben als Nahrungsflüssigkeit zu dienen.

Füllen sich nun nach der Entfaltung der Blätter in der trockenen Jahreszeit die Holzfasern und -Zellen mit Kohlensäure³⁾, so wird dieß Gas den von dem Gewebe des

- 1) Diesem schleimigen Gummi schreibe ich die ungemein starke Absorption von Kohlensäure zu, die ich an Wurzeln von Palmen beobachtete, eine 6" im Durchmesser haltende Wurzel in Kohlensäuregas gestellt absorbierte in 24 Stunden 18 Kubikzoll desselben ohne Ausscheidung eines anderen Gases.
- 2) Ob bei dieser Mischung auch Exosmose stattfindet, kann ich nicht entscheiden (daß es seyn muß, wie Schleiden angiebt, ist nur Hypothese), es würde dadurch dasjenige hervorgebracht werden, was den Namen eines Excretes verdiente, von dem schon vieles ohne Begründung geredet ist. Bei verschiedenen Versuchen, die ich mit jener Palmenwurzel und Kohlensäure anstellte, wurde diese völlig von der Wurzel aufgenommen, ohne daß Ausscheidung zu bemerken gewesen wäre. Ich glaube daher den Ausdruck Excret auf die abgestoßenen saftleeren Zellen des Wurzelschwämmchens beschränken zu müssen.
- 3) Im September enthielt die durch Alkohol oder Quecksilber aus dem Gewebe des Stammes des Rebstockes ausgetriebene Luft (also die in den Zellen und Gefäßen wie in den Zwischenzellräumen befindliche) über zwei Drittheile Kohlensäure. Der Rest wurde durch Schwefelkalium wenig verringert. Die Morgens und Abends aus der Pflanze genommene Luft enthielt gleiche Bestandtheile.

Wurzelschwämmchens beim Beginn der Regenzeit aufgenommenen Flüssigkeiten nicht nur den Eintritt in diese Zellenräume gestatten, sondern durch ihr Mischungsbestreben die Füllung derselben beschleunigen.

Eine Untersuchung der endosmotischen Kraft der verschiedenen Zellsäfte für Wasser und Gase, unter Berücksichtigung der Temperaturverhältnisse, die unsere Kenntniss von der Saftbewegung der Pflanze außerordentlich fördern würde, bleibt leider bis jetzt noch zu wünschen übrig.

Den 4. October schnitt ich, gegen Abend, den 4 Fufs langen Stamm eines Rebstockes einen Fufs hoch über der Erde ab. Der Stumpf besafs noch zwei 5 Fufs lange 1"—2" dicke Aeste, die an dem Pfirsichbaum, unter dem der Stock stand, hinaufranken. Das Glasrohr war überdies künstlich beschattet. Die Schnittfläche, deren Durchmesser 2",5—4",5 betrug, blieb anfangs trocken. Die Saftkanäle enthielten Kohlensäure, die Zellen des Markes und der Markstrahlen waren mit grofsen Stärkebläschen angefüllt.

Erklärung der Zeichen.

- h* Angabe der Beobachtungsstunde des Quecksilberstandes.
- h'* Angabe der Beobachtungsstunde der Luftwärme und -Feuchtigkeit.
- q* Stand des Quecksilbers in dem Steigrohr in pariser Zoll und Linien, die Zeichen + und — bedeuten die Erhebung oder Erniedrigung der Quecksilberoberfläche über den ursprünglichen Stand. Ist kein Zeichen hinzugefügt, so drückt die Zahl das Steigen aus.
- t* Stand des Reaumur'schen Wärmemessers die Wärme der Luft angehend.
- t'* Verdunstungskälte an dem genähten Wärmemesser abgelesen.
- e* Spannkraft des in der Luft enthaltenen Wassergases in pariser Linien.
- r* Sättigungszustand der Luft mit Wassergas, d. h. Verhältniss des vorhandenen zu dem bei der stattfinden-

den Luftwärme möglichen Wassergehaltes der Luft.
 e und r nach der von August gegebenen Formel
 aus t und t' berechnet.

tr. Trübe Luft.

h. Heiterer Himmel.

w. Wolkig.

℞. Regen. Die Angabe der Regenmenge ist in englischen
 Zollen ausgedrückt.

	h	q	h'	t	t'	e	r	Wetter.
5. Octbr.	6	+ 6" 2",5	6	10,7	9,9	4",62	0,93	
	8. 5	— 1 6	8. 5	14,4	12,6	5 ,10	0,77	tr.
	10	— 10	10	14,6	13,0	5 ,36	0,79	
	11	— 7	11	14,8	13,0	5 ,30	0,77	h.
	1	— 5	12	15,0	13,2	5 ,37	0,77	
	3	+12 11	4	15,2	13,5	5 ,54	0,78	
	4	+ 8	6	13,0	12,2	5 ,55	0,93	
	5	— 4 ,5						
	6	+ 5 9						
	8	+10 3						

Von 1—3 h Regen (0",4), dann wieder klare Luft.

6. Octbr.	6	+ 5"	6	10,6	9,9	4",63	0,94	
	7	+ 5 1"	7	12,0	10,9	4 ,63	0,84	
	8	+ 1 9	8	12,8	12,2	5 ,34	0,91	tr.
	9. 5	— 11	9. 5	15,0	13,6	6 ,04	0,87	h.
	11. 5	— 1 1	11. 5	16,0	14,2	5 ,86	0,78	
	12	— 1 1 ,5	2	12,2	11,0	4 ,63	0,83	
	2	+ 6	3. 5	13,6	12,0	4 ,89	0,78	
	3. 5	+ 1 3	4. 5	13,8	12,3	5 ,57	0,88	h.
	4. 5	— 1 3	6	12,0	10,6	4 ,40	0,80	
	6	— 1 6						
	8	— 1 6						

Von 12—2 h Gewitter mit starkem Regen, (0",98.)

7. Octbr.	6	— 1" 3"	6	9,9	9,1	4",33	0,92	}	w.
	7	— 1 1 ,5	11	14,1	12,8	5 ,52	0,85		
	10. 5	— 1 3 ,5	4	13,8	13,0	5 ,64	0,89	}	tr.
11 bis	1	— 8	6	13,3	12,4	5 ,63	0,92		
	4	— 3							
	6	— 2							
	7	— 0							

Nachmittags regnerisch, es fiel 0,13 Wasser.

8. Octbr. 6 | — 4" |

Den 9. October, Abends nach Sonnenuntergang (6 h 5), schnitt ich den 6 Fufs langen, frei an dem südlichen Abhang eines Hügels stehenden Rebstock einen Fufs oberhalb der Wurzel ab, wo er 2—3,5 Linien Dicke besafs. Die Schnittfläche wurde sogleich nafs und der Saft floss schnell über.

Der Stock besafs noch zwei Aeste von 1 und 2 Fufs Länge.

Die Markstrahlzellen, die spindelförmigen Holzzellen enthielten Stärke, das Mark des Internodiums war ohne dieselbe. In den jüngeren noch grünen Theilen des Stammes war gar keine Stärke vorhanden, statt dessen kleine Bläschen, deren Inhalt durch Jod gelb gefärbt wurde. In dem Cambium waren die Saftkanäle in der Bildung begriffen.

	<i>h</i>	<i>g</i>	<i>h'</i>	<i>t</i>	<i>t'</i>	<i>e</i>	<i>r</i>	Wetter.
10. Octbr.	6	+ 15" 11"	6	10,2	9,2	4",03	0,84	
	7.5	17	11	16,4	14	5,51	0,71	
	8	16	4	15,4	13,9	5,29	0,74	
	9.5	13 9	6	15	13,6	5,70	0,82	
	11	12 9						
	12	13 10						
	1	9 9						
	2.5	9 2						
	4	9 2						
	6	10 8						
	7.5	10 8						
	9	11 9						

Klare Luft bis 4 h, dann etwas Regen.

11. Octbr.	6	+ 10" 8"	6	11,5	10,8	4",72	0,89	} 6.
	7		11	16,2	13,8	5,42	0,71	
	8	11 3	4.5	15,5	14,1	6,30	0,87	}
	10	8 4, 5	6	14,9	13,8	5,90	0,85	
	11	8 9						
	3	7 3						
	6	8 9						
	9	9 0						

4 h Regen 0",6.

12. Octbr.	6	+ 9"	6	12,4	11,4	4",87	0,85	
	8	9 9"	11	16	13,6	5,32	0,71	
	9.5	10 1	4.5	15,4	13,6	5,86	0,82	
	11	7 11	6	14,1	12,6	5,20	0,80	
	12.5	7 10						

	<i>h</i>	<i>b</i>	<i>h'</i>	<i>t</i>	<i>t'</i>	<i>e</i>	<i>r</i>	Wetter.
12. Octbr.	2.5	+ 5" 7",5						
	4.5	6 3						
	6	7 10						
	10	16						

Schön Wetter, etwas wolkig, doch kein Regen.

13. Octbr.	6	11" 7"	6	12,2	10,9	4",56	0,81	
	7.7	12 1	9	13,5	12,3	5,18	0,84	
	8.3	12 3	11.5	14,0	12,8	5,58	0,89	
	9	12 1	12	14,2	13,0	5,49	0,84	
	11.5	12 1	2.5	12,4	11,5	4,95	0,87	
	12	10 6	3.5	11,7	11,1	4,86	0,91	
	2.5	12 1	4.5	12,7	12,1	5,32	0,91	
	3.5	13 6	6	11,8	11,0	4,78	0,88	
	4.5	14 4	9	10,8	10,0	4,38	0,95	
	6							
	9	14 2						

Bis 8 *h* lag der Thau auf den Blättern. — 11 *h* Himmel bewölkt. —

Von 12—4 *h* regnete es 0",71.

14. Octbr.	6	14" 0"	6	10,8	9,6	4",09	0,82	}
	7	14 0	7	10,9	10,1	4,71	0,93	
	7.5	14 0	7.5	12,2	10,8	4,47	0,80	
	10	13 9	11	15,2	12,8	4,94	0,70	
	11	11 3						
	1	9 8	1	15,4	13,0	5,04	0,76	
	2	9 1	2	15,2	13,2	5,28	0,75	
	4	9 1	4	14,7	12,8	5,06	0,74	℞.
	6	10 11						
	9.5	11 10	6	13,6	12,9	5,62	0,90	

In der Nacht hatte es nicht gethauet.

15. Octbr.	6.5	9" 4"	6	11	9,5	3",93	0,77	}
	8	9 9	8	15	11,0	3,58	0,50	
	11—1	6 3	11	16,8	13,2	4,68	0,58	
	2	7 6	2	15,4	14,3	6,15	0,86	
	2.5	9 9	2.5	15,4	13,8	5,72	0,80	℞.
	4.5	12 7	4.5	13,7	12,7	5,00	0,79	
	6	12 8	6	12,9	11,8	4,98	0,84	
	9	12 7	9	12,5	11,4	4,81	0,84	

Nachmittags Regen (0",42) und Gewitter.

16. Octbr.	6	11" 4"	6	10,3	8,4	3",70	0,77	}
	9.5	9	9	14,8	11,8	4,38	0,64	
	11	7 6	11	15,4	11,8	4,05	0,56	
	1.5	5 7	1.5	15,3	13,5	5,50	0,77	
	3.5	7 3	3.5	13,6	12,3	5,15	0,82	
	6	8 5	4.5	14	12,6	5,34	0,83	
			6	12,6	10,8	4,32	0,75	

Den 17. October, Abends 6 Uhr, schnitt ich einen 2 Fufs hohen buschig ästigen Rebstock 4 Zoll über der Erde ab, es blieb noch ein gleich langer Ast an demselben Stamme.

In der Nähe des Schnittes enthielt das Mark keine Stärke, die übrigen Gewebe waren mit Stärke angefüllt; nur das jüngste eben aus dem Cambium gebildete Gewebe war gleichfalls ohne Stärke.

In den jüngeren, grünen Theilen des Stammes enthielten die Zellen der Rinde und Markstrahlen Stärke, das Mark Bläschen, die durch Jod theils blau, theils gelb, zuweilen halb blau und halb gelb gefärbt wurden. Oft wurde die Hülle des Bläschens blau, während der Inhalt sich gelb färbte.

	<i>h</i>	<i>q</i>	<i>h'</i>	<i>t</i>	<i>t'</i>	<i>e</i>	<i>r</i>	Wetter.
18. Octbr.	6	+ 6" 7"	6.5	10.2	8.8	3.73	0.78	b.
	7	4 0	11.5	15.2	13.2	5.28	0.72	
	9	— 5	4	14.5	12.5	4.96	0.74	
	3	— 6	6	13.7	11.8	4.65	0.74	tr.
	6	— 4						

Am Nachmittage sehr wenig Regen.

Den 19. October, Abends, schnitt ich den 5 Fufs langen einjährigen Trieb einen halben Fufs über der Wurzel ab, wo er 2—3" Dicke besafs. Der Stamm behielt noch zwei Aeste von 1 und 2 Fufs Länge.

Die mikroskopische Untersuchung der Gewebe gab ein ähnliches Ergebnifs wie der am 17. untersuchte Stamm.

	<i>h</i>	<i>q</i>	<i>h'</i>	<i>t</i>	<i>t'</i>	<i>e</i>	<i>r</i>	Wetter.
10 Ab.		+ 4" 8"						
20. Octbr.	6	+ 8 6	6	12	11	4.71	0.85	
	9	+ 1 5	11	14.7	12.6	4.97	0.73	
	2.5	— 8 ,5	2.5	15.6	13.8	5.55	0.76	b.
	4	— 11 ,5	4	15.2	14	5.96	0.84	
	6	+ 7 10 ,5						
	9	+ 13 3	6	13.5	13.1	5.83	0.94	
21. Octbr.	6	12" 10"	6	11.1	10.9	4.97	0.97	}
	7.5	13 3	7.5	13.9	13.9	6.37	1.00	
	8	10 4	8	15.9	13.3	5.41	0.72	
	10	— 1	11	16.6	14.3	5.70	0.72	

	<i>h</i>	<i>g</i>	<i>h'</i>	<i>t</i>	<i>t'</i>	<i>e</i>	<i>r</i>	Wetter.
21. Octbr.	11	— 1" 8"						
	12.5	— 1 8	12	16,4	14,4	5,87	0,76	
	3	— 8,5	3	14,9	13,7	5,82	0,84	
	4	— 4,5	4	15,2	13,6	5,62	0,79	
	6	— 1	6	13,3	12,2	5,20	0,85	
	9	+ 3 2						

Bis 8 *h* liegt der Thau auf den Blättern. — Von 1 — 3 *h* regnete es 0",04.

22. Octbr.	6	5" 9"	6.5	11,5	10	4,12	0,62	
	7.5	6 2,5	7.5	13,7	10,8	3,91	0,62	
	9	4 7	9	14,6	12	4,52	0,67	} b.
	11	1 9	11	17	13,5	4,89	0,60	
	4	1 10	4	13,6	12,6	5,41	0,87	} R.
	6	2 5	6	13,4	12,7	5,72	0,93	

Nachmittags regnete es 0",54.

Den 23. October, Abends, schnitt ich den 2 Fufs langen, einjährigen, sehr kräftigen Trieb eines 1 Fufs langen Stammes unterhalb seiner Einfügung ab. Der Stamm besaß keine Triebe weiter.

Alle Gewebe des grünen Zweiges enthielten sehr wenig Stärke, dagegen viele der kleinen durch Jod gelb gefärbt werdenden Bläschen.

Es regnete an diesem Tage 0",55.

	<i>h</i>	<i>g</i>	<i>h'</i>	<i>t</i>	<i>t'</i>	<i>e</i>	<i>r</i>	Wetter.
24. Octbr.	6.5	19" 7"	6.5	9,5	8,3	3,63	0,80	
	8	20 6	8	13,9	12,2	4,95	0,77	
	10.5	19 7	10	14,2	12,4	5,00	0,76	
	12	19 7	11	14,7	12,8	5,13	0,75	} b.
	2	18 10	12	15	12,8	5,12	0,73	
			2	15,6	13,4	5,41	0,74	
			4	16,1	13,8	5,54	0,73	
			6	13	11,8	4,95	0,83	

25. Octbr.	6	23" 6"	6	11,1	10,3	4,77	0,93	
	8	24 10	8	14,6	12,8	5,17	0,96	
	11	25 3	11	14,2	12,6	5,16	0,79	} b.
	12.5	25 8	12.5	13,8	12,6	5,31	0,84	
	3	26 2.5	3	14,1	12,6	5,20	0,80	
	9	26 4.5						

26. Octbr. 6 M. | 27 | 6 | 10,0 | 9,2 | 4,09 | 0,87 | b.

	<i>h</i>	<i>g</i>	<i>h'</i>	<i>t</i>	<i>t'</i>	<i>e</i>	<i>r</i>	Wetter.
27. Octbr.	6	26" 10"	6.5	10,3	9,5	4",21	0,87	b.
	8	27 05	8	15	12,6	4 ,86	0,70	
	11	26 8	11	16,2	12,8	4 ,57	0,60	
	1	24 10	1	16,0	12,6	4 ,49	0,60	
	2.5	19 9	2.5	16,6	13,1	4 ,67	0,59	
	9	17 9	6	14,0	12,6	5 ,24	0,81	

28. Octbr.	6	24" 10"	6	10,45	9,05	3",96	0,81	b.
	11	24 3	11	16, 4	13, 2	5 ,91	0,76	
	4	24 10	4	14, 5	13	5 ,38	0,80	
	6	26 2	6	13, 8	12, 8	5 ,47	0,86	
	9	28 3						

Um 5 h ein wenig Regen 0",03.

Den 29. October schnitt ich ein Internodium des Stammes weg und befestigte das Rohr nochmals auf demselben.

	11	5" 3"	6.5	11,0	10,1	4",39	0,86	b.
	2.5	9 4	11	14,4	12,6	5 ,39	0,81	
	4.5	11 3	2.5	15,1	13,0	5 ,24	0,75	
	6	12 7.5	4.5	14,4	12,8	5 ,24	0,79	tr.
	9.5	15 8	6	14,1	12,9	5 ,74	0,88	

30. Octbr.	6	21" 1"	6	10,6	9,9	4",39	0,89	b.
	11	22 4	11	15,2	13,0	5 ,22	0,74	
	4	24 6	4	14,0	12,2	4 ,91	0,76	tr.
	6	24 6	6	13,4	12,6	5 ,46	0,89	
	9	25						

Seit 11 h Regen und Nebel, es fiel 0",25 Regen.

1. Novbr.	6	26" 5"	6	10,3	9,45	4",18	0,87	b.
	8	27 5	11	15,0	12, 5	4 ,78	0,69	
	11	26 3.5	4	13,8	12, 7	5 ,39	0,85	
	2	24	6	12,9	12, 4	5 ,49	0,93	R.
	4	24 11						
	6	25 1.5						
	9	25 1.5						

Vormittags klare Luft; von 2 h bis Abends Regen, es fiel 0",08.

2. Novbr.	6	21" 9"	6	11,0	10,0	4",31	0,84	tr.
	3.5	24	11	14,5	12,9	5 ,29	0,79	
	6	24 3	6	11,6	10,6	4 ,55	0,85	R.
	9	24 3						

Morgens trübe Luft; von 11 — 3 h 1",34 Regen.

3. Novbr.	6	19" 1"	6	10,7	10,2	4",59	0,92	tr.
	11	18 11	11	14,2	13,1	5 ,57	0,85	
	6	14 10	6	12,8	12,4	5 ,52	0,94	

	<i>h</i>	<i>q</i>	<i>h'</i>	<i>t</i>	<i>t'</i>	<i>e</i>	<i>r</i>	Wetter.
4. Novbr.	6	17" 3"	6	11,8	11,1	4",85	0,89	
	9	18	11	14,6	13,0	5,35	0,79	

Fortwährend dichter Nebel.

Jetzt wurde die Beobachtung unterbrochen, da die Knospen, die in den letzten Tagen stark anschwellen, sich zu öffnen begannen. Auch der unterirdische wurzelnde Theil des Stammes, dessen Gewebe mit Stärke angefüllt war, hatte Knospen getrieben.

Den 4. November schnitt ich Mittags einen 6 Fufs langen Stamm mit zwei Aesten einen Fufs über der Erde ab, wo er keine Aeste mehr besafs und die Dicke desselben 3" betrug. In den älteren Theilen waren die Zellen der Markscheide und Markstrahlen mit Stärke gefüllt. Die Cambiumschicht war in Schichten von Holz- und Bastzellen verändert, von denen die letzteren verdickte Wandungen besaßen. Die Zellen des Markes und der Rinde der jüngsten Theile des Stammes enthielten neben einer grossen Menge von Schleim(?) - Bläschen viele Zellkerne.

	<i>h</i>	<i>q</i>	<i>h'</i>	<i>t</i>	<i>t'</i>	<i>e</i>	<i>r</i>	Wetter.
Um 6Ab.		+ 1" 6"						b.
5. Novbr.	6	+ 3	6	11,3	11,0	4",97	0,95	
	11	+ 1	11	12,8	12,2	5,36	0,91	tr.
	3	+ 0 9	6	13,2	12,6	5,54	0,91	
	6	+ 0 3						

Später 0",73 Regen.

6. Novbr.	6	+ 0" 4"	6	10,9	10,3	4",78	0,93	tr.
	11	+ 0 9	11	14,2	12,9	5,41	0,83	
	6	0 0	6	14,0	12,8	5,39	0,84	

Trübe Luft und etwas Regen (0",25).

Den 8. November, Mittags, wurde ein 2 Fufs langer Stock 9 Linien über dem Boden abgeschnitten. Der Stumpf war zweiglos. — Die Markscheide und die Markstrahlen waren mit Stärke angefüllt; die noch grünen Theile enthielten nur in den Markstrahlen Stärke, in dem jüngeren

aus dem Cambium gebildeten Gewebe hatten sich einzelne verticale Zellenreihen, die künftigen Saftkanäle, mehr wie die übrigen erweitert. Das jüngste Gewebe der Terminalknospe enthält keine Stärke, nur, wie hier gewöhnlich, Schleim(?) - Bläschen und Raphiden.

6 Uhr Abends: Stand des Quecksilbers = 8" 3".

Vormittags war schönes Wetter gewesen, um 3 Uhr regnete es kurze Zeit heftig (0",6).

<i>h</i>	<i>q</i>	<i>h'</i>	<i>t</i>	<i>t'</i>	<i>e</i>	<i>r</i>	Wetter.
9. Novbr. 7	15" 0"	6	10,4	8,8	3",65	0,75	
12	23	11	16,0	12,7	4 ,57	0,61	
4	10 4	4	14,5	12,5	4 ,96	0,74	b.
7	10 5	6	13,3	12,0	5 ,01	0,82	
10. Novbr. 7	14"	6	10,2	9,4	4",17	0,98	
12	15	11	15,4	13,1	5 ,13	0,71	b.
5	17	4	14,2	13,2	5 ,66	0,86	
		6	13,6	12,4	5 ,22	0,83	
11. Novbr. 6	18" 6"	6	12,2	11,7	5",24	0,93	
12	19 6	11	15,0	13,0	5 ,19	0,74	b.
9	19 10	4	14,4	13,1	5 ,42	0,81	
		6	13,3	12,2	5 ,10	0,83	

Um 4 Uhr fiel 0",05 Regen.

12. Novbr. 8	24"	6	12,3	11,9	5",30	0,94	tr.
11	29 9"	11	13,5	13,0	5 ,76	0,82	
9	22	4.5	12,5	12,0	5 ,31	0,93	
		6	12,3	11,5	4 ,99	0,88	R.

Es fiel 0",32 Regen.

13. Novbr. 6	21"	6	11,5	10,8	4",73	0,89	b.
12	18 6"	11	14,2	13,0	5 ,49	0,84	

Den 13. November, Mittags, schnitt ich das 5 Fufs lange Ende eines kräftig gewachsenen Stockes 39",5 über der Erde ab, wo er keine Zweige mehr besafs. Die unteren Theile des Abgeschnittenen enthielten in der Markscheide und den Markstrahlen bis in die Rinde Stärke. Weiter hinauf verlor sich die Stärke in der Rinde, später in der Markscheide. Einen halben Fufs unterhalb der Spitze enthielt nur der mittlere Theil der Markstrahlen Stärke, das Mark Schleim(?) - Bläschen, die Markscheide solche Bläschen,

die halb gelb, halb blau gefärbt wurden; ähnliche enthielt die Rinde, doch befanden sich im Umkreise der Bastgefäße stärkehaltige Zellen.

Während des Tages war schönes Wetter. Um 8 Uhr Abends: Stand des Quecksilbers = 7" 5".

<i>h</i>	<i>q</i>	<i>h'</i>	<i>t</i>	<i>t'</i>	<i>e</i>	<i>r</i>	Wetter.
14. Novbr. 8	= 15"	6	11,8	11,3	5",02	0,92	tr.
12	= 17	11	15,6	13,4	5 ,31	0,73	
6	= 15 9"	6	13,6	12,6	5 ,39	0,86	
15. Novbr. 6	= 13" 8"	6	12,2	11,5	5",02	0,90	tr.
12	= 14 6	11	14,6	13,3	5 ,60	0,83	
4.5	= 12 3	4.5	14,5	13,8	6 ,08	0,91	
		6	13,4	12,7	5 ,87	0,95	

Um 4.5 Uhr schnitt ich noch 2 Fufs von dem blatt- und astlosen Stamm ab, und setzte sogleich das Rohr wieder auf.

Die Markscheiden- und alle Markstrahlen- und Rinden-Zellen sind mit Stärke angefüllt, und zwar war dieselbe in den unteren Theilen in gröfserer Menge und gröfseren Bläschen vorhanden, wie in den oberen.

Um 8 Uhr, Abends, stand das Quecksilber auf 7".

<i>h</i>	<i>q</i>	<i>h'</i>	<i>t</i>	<i>t'</i>	<i>e</i>	<i>r</i>	Wetter.
16. Novbr. 8	= 12"	6	12,2	11,7	5",18	0,92	tr.
12	= 12 5"	11	14,7	13,2	5 ,47	0,80	
6	= 12 3	4.5	13,6	12,8	5 ,54	0,89	
		6	13,0	12,4	5 ,45	0,91	℞=0",16
17. Novbr. 6	= 11" 9"	6	11,6	10,6	4",55	0,85	tr.
12	11 3	11	15,7	13,8	5 ,61	0,76	
5	12 5	4	12,7	11,6	4 ,91	0,84	
		6	12,8	11,7	4 ,95	0,84	℞=0",045
18. Novbr. 8	17" 6"	6	10,7	9,2	3",83	0,77	tr.
5Ab.	24 4	11.5	15,2	13,9	5 ,89	0,83	
		4.5	13,4	12,7	5 ,54	0,90	
19. Novbr. 6	22" 3"	6	11,05	10,2	4",46	0,87	tr.
11	20 3	11	14, 3	12,9	5 ,37	0,81	
5	19 4	6	13, 1	11,8	4 ,93	0,84	
							=0",035

	<i>h</i>	<i>g</i>	<i>h'</i>	<i>t</i>	<i>t'</i>	<i>e</i>	<i>r</i>	Wetter.
20. Novbr.	8	20" 9"	6	11,3	10,5	4",58	0,88	tr.
	5	19	11	13,7	12,3	5 ,40	0,87	
			4.5	14,3	13,5	5 ,87	0,89	$\Re=0",08$
21. Novbr.	6	18"	6	11,4	10,6	4",62	0,70	
	11	17 9"	11	15,6	13,5	5 ,39	0,74	b.
	6	15	4.5	15,0	13,6	5 ,70	0,82	
			6	13,2	11,8	4 ,89	0,81	
22. Novbr.	6	14" 5"	6	10,1	9,0	3",92	0,83	b.
	6	12 5	6	13,2	12,6	5 ,54	0,91	
2. Decbr.	12	24"						tr. $\Re=0",3$
3. Decbr.	6 M.	22" 9"						

Der Rest des Stockes war dem am 15. abgeschnittenen 2 Fufs langen Ende sehr ähnlich; es schien etwas mehr Stärke vorhanden zu seyn.

Den 3. December, 6 Uhr Morgens, schnitt ich einen 6 Fufs hohen Stock 6" über der Erde ab. Er besaß keine Zweige mehr. Das abgeschnittene Stück verhielt sich anatomisch wie gewöhnlich, war besonders reich an Stärke.

	<i>h</i>	<i>g</i>	<i>h'</i>	<i>t</i>	<i>t'</i>	<i>e</i>	<i>r</i>	Wetter.
	12	8" 9"	6	11,9	11,2	4",89	0,89	
			11	13,9	13,2	5 ,77	0,90	
			6	12,6	11,7	5 ,03	0,87	$\Re=0",54$
4. Decbr.	6	14" 6"	6	11,5	10,9	4",82	0,98	tr.
	12	15 9	11	13,8	13,3	5 ,90	0,93	
			4	13,8	13,4	5 ,98	0,93	
			6	13,2	12,6	5 ,54	0,91	$\Re=0",07$
5. Decbr.	6	12" 6"	6	11,6	10,8	4",69	0,88	tr.
	12	14 3	11	14,2	13,2	5 ,67	0,86	
	6	18 2	4.5	13,8	13,0	5 ,64	0,89	
			6	13	12,5	5 ,46	0,91	$\Re=0",39$
6. Decbr.	6 M.	16" 10"	6	11,3	10,6	4",66	0,89	b.
	5 Ab.	17 6	4.5	14,0	13,6	6 ,07	0,94	tr.
			6	13,1	12,5	5 ,49	0,91	$\Re=0",27$
7. Decbr.	6 M.	15" 2"	6	11,4	10,6	4",62	0,88	tr.
	5 Ab.	17	11	13,5	13,0	5 ,76	0,93	
			4.5	13,9	13,2	5 ,77	0,90	$\Re=0",07$

III. *Ueber die elektrischen Eigenschaften der Spitzen und Flammen; von R. van Rees.*

Dem kritischen Aufsätze des Herrn Riefs über die elektrischen Eigenschaften der Flammen (diese Annalen Bd. 71, S. 568) wünsche ich in folgenden Zeilen Einiges zu erwidern. Ich achte mich dazu verpflichtet, nicht nur weil die Einwendungen, die ich der Erklärung des geachteten Verfassers entgegenstellte, mir bei näherer Betrachtung immer mehr gegründet vorkommen, sondern auch damit ich den Vorwurf der Leichtfertigkeit, der auf mir lasten würde, falls die von mir vorgetragene Erklärung sich schon bei den einfachsten Fällen der Flammenwirkung ungenügend zeigte, beseitige. Ich werde auch hier die Wirkungen der nur glimmenden Körper, welche vielleicht eine spätere Erörterung finden werden, aufser Acht lassen.

Herr Riefs betrachtet die Flamme als einen guten Elektricitätsleiter, der mit einer Menge nach allen Seiten in die Luft hinausragender Dampfspitzen versehen sey, und zwar mit solchen, die an Vollkommenheit alle in der Natur vorkommenden Spitzen überträfen. (Ann. 61, S. 556.) Die erste sich darbietende Frage ist daher wohl, ob diese Spitzen wirklich vorhanden. Sie mit freien Augen zu sehen, verhindert zwar die Durchsichtigkeit des Wasserdampfes; man darf indessen die Analogie zu Rathe ziehen und untersuchen, ob in Fällen, wo der in die Luft ausströmende Wasserdampf durch Abkühlung als Dunst sichtbar wird, etwas Spitzenähnliches beobachtet werde. Man sucht aber die Spitzen vergebens, sey es bei dem Dampfe, der aus Gefäßen, worin Wasser beim gewöhnlichen Drucke kocht, durch Röhren in die Luft austritt, oder beim Dampfe hohen Druckes, der sich über dem Ventile einer Locomotive erhebt. Ueberall sieht man nur abgerundete, nie zugespitzte Umrisse. Ich folgerte hieraus, die Hypothese des Herrn Riefs sey wenigstens an und für sich unwahrscheinlich.

Herr Riefs läugnet die Richtigkeit der Folgerung, weil bei der Locomotive keine Dampfmasse, sondern eine Nebelmasse vorliege, und diese mit großer Gewalt in die Luft geschleudert werde. Mich freut es daher, ein einfaches Mittel zur genauen Beobachtung der aus einer Flamme aufsteigenden Gassäule angeben zu können. Es wird dadurch jedem Physiker ein Leichtes seyn, sich zu überzeugen, daß die Form dieser Säule der des aus dem Ventile einer Locomotive ausströmenden Dampfes nicht so unähnlich sey, wie man sonst wohl glauben dürfte.

Mittelst des Erleuchtungsapparates eines Sonnenmikroskops bilde man im dunkeln Zimmer ein kleines Sonnenbildchen oder einen hell leuchtenden Punkt, stelle auf zwei oder drei Meter Entfernung die zu untersuchende Flamme, und in der doppelten Entfernung vom Punkte einen weissen Schirm. Auf diesem erscheint dann, über dem Schatten der Kerze oder Lampe, eine naturgetreue, auf das Zweifache vergrößerte, Abbildung der von der Flamme sich erhebenden Gasmasse. Der untere Theil des Bildes zeigt eine gerade aufsteigende cylindrische oder leicht konische Säule, die in einer gewissen Höhe sich seitwärts etwas ausbreitet, dann aber ein wolkenähnliches Ansehen bekommt und in fortdauernder Bewegung begriffen ist. Je höher, desto unruhiger und undeutlicher wird das Bild, bis es sich endlich verliert.

Das Bild der unteren geraden Säule ist etwas dunkler, als der übrige Theil des Feldes, und von zwei geraden hellen Linien begränzt, was leicht erklärlich ist, wenn man bedenkt, daß die aufsteigende durch die Hitze verdünnte Gassäule als eine cylindrische Linse wirkt, deren Brechungsindex geringer ist, als der der umringenden kalten Luft. Die hellen Gränzlinien sind übrigens von den farbigen Diffractionsstreifen, welche den Schatten der Kerze oder Lampe umsäumen, deutlich unterschieden. Unten, wo sie am hellsten sind, vereinigen sie sich durch eine concave Krümmung. Uebrigens sind sie längs der ganzen geraden Säule, wenn nur die Luft im Zimmer ganz ruhig ist, so bestimmt abge-

zeichnet, daß wohl Keinem, der das Bild auch nur einmal gesehen, einfallen wird, hier hervorragende Spitzen zu vermuthen.

Es verdient noch erwähnt zu werden, daß bei einer Weingeistflamme nur der Schatten des Doctes, aber keine Spur der Flamme selbst, im Bilde sichtbar ist. Bei einer Wachs- oder Oelflamme dagegen sieht man, wegen der darin schwebenden Kohlentheilchen, einen schwachen Schatten des hell leuchtenden Theils der Flamme.

Da wo die aufsteigende Gassäule sich erweitert, hört das Bild auf von geraden, einen gleichmäßig erleuchteten Raum einschließenden, Linien begränzt zu seyn; es zeigen sich jetzt auch im Innern hellere Linien in unaufhörlicher Bewegung, ein Beweis, daß hier kalte Luft eindringt. Diese Linien werden nach oben mehr und mehr verwischt, weil bei fortschreitender Abkühlung des Gases dessen optischer Gegensatz zu der kalten Luft abnimmt, und zugleich allmählig eine Vermischung des Gases und der Luft eintritt; sie sind aber bis zu einer bedeutenden Höhe noch deutlich als abgerundet zu erkennen, und dieses gilt besonders von den äußeren das Bild begränzenden Umrissen, deren meist hervorragende Theile nie gezackte oder zugespitzte, sondern haufenwolkenartig abgerundete Formen zeigen.

Die mit verschiedenen Oel-, Wachs und Weingeistflammen von 1 bis 8 Centimeter Höhe angestellten Messungen gaben für die wirkliche Höhe der unteren ruhigen Säule 10 bis 22 Centimeter. Die Höhe des bewegten wolkenigen Theiles kann natürlicherweise nicht gemessen werden, weil dieser Theil nach oben unbegränzt ist; man kann jedoch leicht eine Höhe angeben, bis zu welcher die Umrisse deutlich genug hervortreten, um ihre Formen genau zu erkennen. Ich übertreibe gewiß nicht, wenn ich behaupte, daß selbst bei der kleinen Flamme von 1 Centimeter keine Spur von Spitzen im Bilde bis zu 1 Meter Entfernung vom unteren Ende vorhanden war, weshalb die Gassäule zweifelsohne bis zu einer Höhe von 50 Centimeter spitzenlos war. Die Spitzen bei einer freistehenden

Flamme noch höher zu suchen, wird wohl die Meinung des Herrn Riefs nicht gewesen seyn.

Ich gehe jetzt zu einer zweiten, in meinem vorigen Aufsatze gemachten Einwendung über, die obwohl von Herrn Riefs nicht beachtet, mir dennoch wichtig scheint. Nach Herrn Riefs strömt von der Flamme fortwährend ein dichter Dampfstrom aus, der sich als zusammenhangende Schicht in die Luft erhebt, nachher aber, zufolge des Eindringens der Luft, vielfach eingeschnitten und in leitende Fäden zertheilt wird, die von einander durch die gebildeten nichtleitenden Gasarten und durch heiße Luft getrennt sind. (Ann. 61, S. 555). Dafs sich nun aber aus einer Flamme kein zusammenhangender Dampfstrom erheben könne, ist leicht begreiflich. Denn es wird entweder, wie beim Weingeiste, Kohlensäure und Wasserdampf an jeder Stelle der Flamme zugleich gebildet; oder es verbrennt, wie beim Wachs und Oel, in dem innern hell leuchtenden Theil der Flamme mit dem Wasserstoff nur ein Theil der Kohle, während die Verbrennung des anderen Theils in der äufseren Flamme stattfindet. In beiden Fällen kann der Wasserdampf nur mit der Kohlensäure gemischt austreten. Ausserdem geschieht die Verbrennung nicht in reinem Sauerstoffe, sondern in der atmosphärischen Luft. Mit jedem Maafse Sauerstoff treten ungefähr vier Maafs Stickstoff in die Flamme hinein und vermengen sich mit den daselbst gebildeten Producten der Verbrennung. Die heftige, die Verbrennung begleitende, moleculare Bewegung mufs nothwendig die Vermengung dieser Gase noch inniger machen. Annehmen zu wollen, dafs sie sich beim Eintritte in die Luft wieder trennen, hiefse dem Gesetze der Diffusion der Gase geradezu widersprechen. Dasjenige also, was sich über der Flamme in die Luft erhebt, ist ein inniges Gemenge aus Stickstoff, Kohlensäure und Wasserdampf, von welchem letzterer nur einen geringen Theil ausmacht. Von leitenden, durch die gebildeten nichtleitenden Gasarten getrennten Dampffäden kann daher gar nicht die Rede seyn.

Aus Obigem geht hervor, dafs die Flamme nicht durch

Spitzen, am wenigsten durch Dampfspitzen wirke. Es könnte daher überflüssig scheinen, die Frage hinsichtlich des Leistungsvermögens des Wasserdampfes in Betracht zu ziehen, beschuldigte mich Herr Riefs nicht einer gewissen Inconsequenz, worüber ich mich zu erklären habe.

Im früheren Aufsätze lehnte ich mich gegen die Ansicht auf, daß Wasserdampf bei der gewöhnlichen Temperatur ein Leiter sey, und führte, außer den Versuchen anderer Physiker, auch eigene an. Herr Riefs spricht sich (Ann. 71, S. 569) nicht bestimmt über diesen Gegenstand aus; er behauptete nur, daß meine Versuche, wie die früheren des Herrn Munck af Rosenschöld, gar nicht gegen die bekämpfte Ansicht sprächen. Da aber diese Behauptung ohne Gründe dahingestellt ist, wird es mir vergönnt seyn, auf meiner Ansicht zu beharren ¹⁾.

Dahingegen sind alle Flammen, auch die des Wasserstoffes, wie die übrigen keine schwebenden Kohlentheilchen enthaltenden, Leiter der Elektrizität ²⁾. Da nun diese Flammen nur aus glühenden Gasen bestehen, so schliesse ich, daß Gase und Wasserdampf bei der Glühhitze Leiter sind.

Aus dem Bisherigen geht hervor, daß der Wasserdampf, oder besser das Wassergas, sich hinsichtlich des elektrischen Leitungsvermögens nicht von den übrigen Gasen unterscheidet. In niederen Temperaturen leitet es eben so wenig, in der Glühhitze leitet es eben so gut als diese. Dieser Satz kann nicht auffallen, seitdem die Liquefaction mehrerer Gase die frühere Trennungslinie zwischen den permanenten Gasen und den Dämpfen aufgehoben hat.

Es muß nun eine Temperaturgränze geben, über welcher

- 1) Wenn Herr Riefs meint, diese Versuche seyen nicht gültig, weil sie nicht mit reinem Wasserdampfe, sondern mit feuchter Luft angestellt seyen, so erwidere ich, daß dieß auch, so weit mir bekannt, mit den Versuchen der Fall ist, aus welchen man hat schließen wollen, der Wasserdampf sey ein Leiter. Außerdem sind die Versuche Schafshäutl's (Philos. Mag. vol. 18, p. 14) mit reinem Wasserdampfe angestellt.
- 2) Daß die verschiedenen Flammen selbst den elektrischen Strom eines einzigen Plattenpaares leiten, ergibt sich aus den Versuchen Andrews's. (Ann. 43, S. 310.)

die Gase aufhören vollkommen zu isoliren. Wo diese Gränze liegt, und ob sie bei allen Gasen die nämliche sey, ist nicht bekannt; aber gerade deswegen ist es nicht erlaubt, bei derselben Temperatur willkürlich einem Gase das Leitungsvermögen zu-, einem andern abzusprechen. Ich war daher vollkommen berechtigt zu behaupten, daß die Hypothese des Herrn Riefs, der zufolge die aus der Flamme hervortretenden Dampffäden leitend, die zu gleicher Zeit gebildeten Gase nichtleitend seyen, fallen müsse, sobald erwiesen, daß der Wasserdampf, gleichwie alle Gase, bei der gewöhnlichen Temperatur isolire.

Die Erklärung der elektrischen Flammenwirkung, welche ich statt jener des Herrn Riefs als die wahrscheinlichere vorgetragen habe, beruht auf den Eigenschaften der, vorzüglich von Faraday in seinen elektrischen Untersuchungen näher beleuchteten, fortführenden Entladung. Der innige Zusammenhang zwischen dieser Erklärung und meiner Ansicht von der Wirkung der Spitzen veranlaßt mich hier, wie im vorigen Aufsätze, Einiges über letztere vorzuschicken. Da ich aber auch hinsichtlich dieses Punktes von Herrn Riefs abweiche, achte ich es dießmal für nothwendig, die Gründe, die mir gegen seine Ansicht zu streiten scheinen, gelegentlich anzuführen.

Es ist allgemein bekannt, daß die Dichtigkeit der Elektrizität auf den hervorragenden Theilen eines elektrisirten Leiters größer ist, als auf den abgerundeten, und in's Unbestimmte zunimmt, wenn der Leiter in eine feine Spitze endigt. Sobald aber die Dichtigkeit eine gewisse Gränze überschritten, wird die Elektrizität nicht mehr auf dem Leiter zurückgehalten, sondern strömt in die Luft aus.

Oft findet man die Meinung geäußert, die Elektrizität bewege sich hierbei als selbstständige Materie; sie durchbroche gleichsam, bei einem bestimmten Grade der Dichtigkeit, die Luft, deren Druck bisher ihre Ausströmung verhindert hatte. Die elektrische Materie übt hier, dieser Meinung zufolge, eine mechanische Kraft aus, gleichwie eine wägbare Flüssigkeit, so daß z. B. die Erklärung der Drehung des

elektrischen Flugrades, gerade die nämliche wäre, als die der Drehung des Segner'schen Wasserrades durch den Ausfluß des Wassers aus Seitenöffnungen ¹⁾).

Indessen ist die Behauptung, eine unwägbare Flüssig-
könnne einen mechanischen Druck auf wägbare Materie aus-
üben, schwerlich annehmbar; sie ist außerdem überflüssig
und kann durch eine andere vertreten werden, die von be-
kannten Thatsachen ausgeht.

Wenn ein die Elektrizität leitender Körper mit einem
elektrisirten Nichtleiter, z. B. die Deckplatte eines Elektro-
phors mit dem mäfsig geriebenen Harzkuchen in Berührung
gebracht wird, entzieht sie diesem keine Elektrizität. Ist
dagegen der Nichtleiter stärker elektrisirt, so geht bei der
Berührung Elektrizität auf den Leiter über.

Umgekehrt, wenn ein nichtleitender Körper mit einem
elektrisirten Leiter in Berührung tritt, verleiht dieser jenem
Elektrizität oder nicht, je nachdem er mehr oder weniger
elektrisirt ist. Ein kleiner Harzkuchen, auf die Platte ei-
nes schwach geladenen Elektroskops gelegt, vermindert zwar
durch Influenz die Divergenz der Goldblättchen; diese stellt
sich aber wieder ein, sobald der Harzkuchen entfernt wird;
ein Beweis, dafs solcher keine Elektrizität mitgeführt hat.
Hält man diesen dagegen an den Conductor der Maschine,
so wird es bleibend elektrisch.

Dasselbe findet nun bei der Luft statt, die mit einem
elektrisirten Leiter in Berührung ist. So lange die Dich-
tigkeit der Elektrizität unter einer gewissen Gränze bleibt,
nimmt die Luft keine Elektrizität an; ist aber diese Gränze
erreicht, so theilt der Leiter den berührenden Lufttheilchen
Elektrizität mit, diese werden elektrisch geladen ²⁾).

1) Pouillet, *Elém. de Phys.* Paris 1844. Tom I, p. 535.

2) Die allmälige Zerstreuung der Elektrizität jedes elektrisirten Körpers in
die Luft zeigt zwar, dafs diese kein vollkommener Isolator ist; indessen
ist diese Art der Entladung, auch nach der Ansicht des Herrn Riefs
(Ann. 65, S. 533), von der discontinuirlichen Entladung, die nur bei
höheren Graden von Dichtigkeit stattfindet, und von welcher hier aus-
schliesslich die Rede ist, specifisch verschieden.

Wenn der Leiter mit einer Spitze versehen ist, tritt letzterer Fall viel früher ein. Bei einer schwachen Ladung des Leiters ist die elektrische Dichtigkeit der Spitze schon hinreichend, die Elektricität auf die Lufttheilchen zu übertragen.

Eine elektrisirte Spitze ist demnach von gleichartig elektrisirten Lufttheilchen umgeben, auf welche sie eine abstossende Kraft ausübt, während die Lufttheilchen sich auch unter einander abstossen. Sie entfernen sich daher von der Spitze, verbreiten sich in die sie umgebende Luft und tragen die Elektricität auf die nächsten, durch Influenz entgegengesetzt elektrisch gewordenen und daher zu ihrer Aufnahme schon vorbereiteten Leiter über.

Zur Bestätigung dieser Vorstellung genüge es, des von jeder elektrisirten Spitze ausgehenden Luftstromes zu erwähnen, welcher nicht allein von der gegenüber gehaltenen Hand deutlich gefühlt wird, sondern sogar fähig ist, eine Kerze auszulöschen und kleine Räderwerke in Bewegung zu bringen. Die gegenseitige Abstossung der geladenen Lufttheilchen und der Spitze giebt auch eine bequeme Erklärung des Spieles des elektrischen Flugrades.

Der elektrische Zustand der Luft in einem Zimmer, wo die Maschine einige Zeit in Wirkung gewesen, vorzüglich wenn der Conductor mit einer Spitze versehen war, wirkt oft auf elektroskopische Versuche störend ein. Bringt man aus einem Nebenzimmer ein ungeladenes Elektroskop hinein, so divergiren die Goldblättchen sogleich an jeder Stelle, am meisten in gewisser Höhe in der Mitte des Zimmers, weniger in der Nähe der Wände und Tische, wo die elektrisirten Lufttheilchen Gelegenheit finden, ihre Elektricität abzugeben. Wird hingegen ein Elektroskop, das in einer stark elektrisirten Luft keine Divergenz zeigte, in einen unelektrischen Raum gebracht, so divergiren die Blättchen mit der entgegengesetzten Elektricität.

Die Erklärung der Wirkung einer Spitze auf einen ihr genäherten Leiter ist schon im Vorhergehenden enthalten. Wenn man einige Fufs weit von einem mit einer Spitze ver-

versehenen elektrisirten Leiter ein Elektroskop stellt, so sieht man die Blättchen sogleich divergiren und das Elektroskop hat bald eine, nicht blofs durch Influenz bedingte, sondern bleibende Ladung erhalten, welche den die Elektricität des Leiters auf das Elektroskop übertragenden Lufttheilchen zugeschrieben werden mufs.

Auf dieselbe Weise erklärt man den Fall, wo eine unisolirte Spitze, einem elektrisirten Körper genähert, diesen entladet. Durch die Influenz des Körpers wird die Spitze dann entgegengesetzt elektrisch und bei hinreichender Näherung erreicht ihre elektrische Dichtigkeit bald den Grad, wobei die sie berührenden Lufttheilchen eine Ladung annehmen. Diese, von der Spitze abgestofsenen, vom Körper angezogenen Lufttheilchen gehen auf letzteren über und neutralisiren die daselbst angehäuften Elektricität.

Der bis jetzt entwickelten Ansicht steht eine andere, von Herrn Riefs als die richtige angenommene, gegenüber, nach welcher die Uebertragung der Elektricität ganz aufser Acht gelassen, und die Wirkung der Spitzen auf genäherte Leiter durch blofse Influenz erklärt wird. Der Unterschied dieser und der vorigen Erklärungsweise wird am besten hervortreten, wenn wir den bestimmten Fall betrachten, wo ein nicht elektrisirter Leiter einer elektrisirten Spitze genähert wird. Um Zweideutigkeit zu vermeiden, nehme ich an, die Spitze sey positiv elektrisirt. Die Erklärung nach der Ansicht des Herrn Riefs wäre dann folgende ¹⁾.

An einer Spitze ist die elektrische Dichtigkeit um vieles gröfser, als an jeder anderen Stelle des damit versehenen elektrisirten Leiters. Nähert man der Spitze einen nicht elektrisirten Leiter, so wird dieser durch Influenz elektrisirt, und zwar erhalten seine der Spitze nächsten Punkte negative Elektricität. Die elektrische Dichtigkeit dieser nächsten

1) Obgleich Herr Riefs (Ann. 61, S. 556) diese Erklärung nur auf Dampfspitzen anwendet, glaube ich doch in seinem Sinne zu handeln, wenn ich sie auf Spitzen überhaupt übertrage. Auch in den Abhandlungen der Academie zu Berlin 1844, S. 14, äußert er sich dem entsprechend.

Punkte hängt ab von der Entfernung derselben von der Spitze und von der elektrischen Dichtigkeit der letzteren. Bei gehöriger Näherung sind diese Punkte so stark elektrisch, daß die daselbst angehäuften Elektricität den Leiter verläßt, der daher die positive Elektricität zurückbehält. Dieser zusammengesetzte Erfolg läßt es so erscheinen, als ob die der Spitze mitgetheilte Elektricität auf den genäherten Leiter wirklich übergegangen sey.

Daß aber diese Erklärung nicht haltbar sey, scheint mir aus folgenden zwei Gründen hervorzugehen.

1) Die vertheilende Wirkung verschiedener elektrisirter Körper auf einen ihnen genäherten Leiter ist, bei gleicher Entfernung, nicht im Verhältniß der Dichtigkeiten, sondern der Mengen der auf ihnen angehäuften Elektricität. Um behaupten zu können, daß eine Spitze durch Influenz auf einen genäherten Leiter stärker wirke als ein abgerundeter Körper in derselben Entfernung, muß vorher gezeigt werden, daß in der Spitze eine größere Elektricitätsmenge angehäuft sey. Die Unwahrscheinlichkeit einer solchen Annahme geht aus den eigenen schönen Untersuchungen des Herrn Riefs über die Anordnung der Elektricität auf Leitern hervor. An einem Würfel von nahe 37 Par. Linien Seite fand er die Dichtigkeit der Würfelspitze $= 4,22$, wenn sie in der Mitte einer Würfelfläche $= 1$ angenommen ward. Als er nachher auf die Mitte der oberen Würfelfläche eine konische Spitze stellte, deren Höhe 36,78 Par. Linien und deren Spitzenwinkel $20^{\circ} 36'$, gaben seine Messungen, bei Annahme derselben Einheit, die Dichtigkeit der Würfelspitze $= 4,19$, der Kegelspitze $= 8,24$). Diese Zahlen geben uns einen Anhaltspunkt bei der Berechnung des folgenden einfachen Versuches.

Ich stellte ein Elektroskop 2 Meter weit vom Ende des Conductors meiner Maschine. Nach mehreren Umdrehungen war die Divergenz der Goldblättchen kaum merkbar. Nachdem ich aber den Conductor mit einem 55 Millim. langen, 5 Millim. dicken und in eine Kegelspitze von 20° endigen-

1) Abhandl. der Acad. zu Berlin 1844, S. 10, 23.

den Messingdraht versehen hatte, zeigte das Elektroskop, in derselben Entfernung von 2 Meter von der Spitze, nach fünf Umdrehungen eine bleibende Divergenz von 20 Millim.

Der Durchmesser des kugelichten Endes des Conductors war 65 Millim. Hieraus findet man die Oberfläche der dem Elektroskop zugewandten Halbkugel $= 6635$ Quadratmillim. Die Oberfläche des ungefähr 15 Millim. langen konischen Endes des Drahtes war $= 118$ Quadratmillim. Wenn man daher auch annähme, daß die elektrische Influenz nicht nur von der äußersten Spitze, sondern vom ganzen konischen Ende ausginge, und die Dichtigkeit daselbst das Zehnfache wäre der Dichtigkeit am kugelichten Ende des Conductors ohne Spitze, was aus mehreren leicht ersichtlichen Gründen gewiß übertrieben ist, so wäre doch die Elektrizitätsmenge auf der Spitze nur das Sechstel derjenigen auf der Halbkugel, und ihre Wirkung durch Influenz auf jeden Punkt des Elektroskopes im nämlichen Verhältniß schwächer. Die durch den Versuch gegebene ungleich stärkere Wirkung der Spitze kann daher keine Influenzwirkung seyn.

2) Es läßt sich leicht zeigen, daß ein nicht elektrischer Leiter von einer elektrisirten Spitze in einen bleibenden elektrischen Zustand versetzt werden kann, obwohl die durch Influenz bedingte Anhäufung der Elektrizität in keinem seiner Punkte den Grad erreicht hat, wobei dieselbe den Leiter verläßt. Mein Elektroskop behält sehr gut seine Ladung bei einer Divergenz von 30 Millim. Bringe ich diese Divergenz durch Annäherung einer geriebenen Harzfläche hervor, so fallen die Blättchen, sobald jene entfernt ist, wieder ganz zusammen. Es fließt daher, weder bei dieser Divergenz, noch bei einer schwächeren, Elektrizität in die Luft aus. Und dennoch wird das Elektroskop von einer mit dem Conductor der Maschine verbundenen Spitze, auch wenn die Divergenz weit unter 30 Millim. geblieben ist, bleibend elektrisirt. Hier kann daher kein Ausfließen der Elektrizität aus dem Elektroskope statt gefunden haben; es muß Elektrizität hinzugekommen seyn.

Diese Gründe bestimmen mich, bis ich eines Besseren

belehrt seyn werde, die Ansicht des Herrn Riefs als unrichtig zu betrachten. Ich wende mich nun wieder zu der von mir angenommenen Erklärung, damit ich eine von mir im vorigen Aufsatze nicht gehörig berücksichtigte Einwendung näher betrachte.

Die Geschwindigkeit, womit ein entferntes Elektroskop die Wirkung einer dem Conductor der Maschine aufgesetzten Spitze anzeigt, wird gewifs Jedem, der sich mit diesen Versuchen beschäftigt hat, aufgefallen seyn. Kaum wird die Maschine gedreht, so fangen auch die Goldblättchen zu divergiren an. Entladet man dann schnell den Conductor, so fallen die Blättchen doch nicht ganz zusammen; das Elektroskop hat, wenigstens dem Scheine nach, eine bleibende Ladung erhalten. Ist es nun denkbar, dafs in der kurzen Zeit des Versuches die elektrisirten Lufttheilchen den langen Weg von der Spitze zum Elektroskop zurückgelegt haben?

Obige Einwendung ist wichtig, läfst sich jedoch beseitigen. Aus sogleich anzuführenden Versuchen scheint mir der Vorgang folgender zu seyn.

Wenn der Conductor keine Spitze trägt, kann er nur eine beschränkte Elektricitätsmenge aufnehmen. Sobald dieses geschehen, ist die Erregung der Elektricität gehemmt, da die Scheibe sich derselben nicht entledigen kann. Bei fortgesetzter Drehung entstehen zwar partielle Entladungen zwischen der Scheibe und dem Reibzeuge, allein dadurch wird gerade die überflüssige Elektricität vernichtet und nur ein sehr geringer Theil geht in die Luft über. Wird dagegen der Elektricität mittelst einer aufgesetzten Spitze ein freier Ausflufs gestattet, so wird auch durch die Reibung eine ungleich gröfsere Menge erregt und von der Spitze den Lufttheilchen übergeben. So entsteht ein ununterbrochener Strom elektrisirter Luft, die alsbald durch Influenz auf die nächsten Leiter wirkt. Die Divergenz des Elektroskops ist daher anfänglich eine Influenzwirkung, nicht der Spitze, sondern der elektrisirten Luft; deshalb fallen die Goldblättchen nicht zusammen, wenn der Conductor

entladen wird. Das Elektroskop scheint bleibend geladen, ist aber nur durch Vertheilung elektrisirt. Erst nachdem die sich immer weiter verbreitenden elektrisirten Lufttheilchen das Elektroskop erreicht und auf dieses ihre Elektrizität übertragen haben, tritt eine bleibende Ladung im eigentlichen Sinne ein.

Zur Prüfung dieser Ansicht reicht es hin, das Elektroskop der Influenz der elektrisirten Luft zu entziehen und in einen ganz unelektrischen Raum zu versetzen. Ich habe mehrere Versuche in dieser Absicht angestellt und immer gefunden, daß die nach der Entladung des Conductors wahrgenommene Divergenz entweder ganz verschwand, oder wenigstens geringer wurde, wenn das Elektroskop aus dem Saale, wo ich die Versuche anstellte, in ein elektricitätsfreies Zimmer gebracht war, dann aber wieder zunahm, wenn es auf die frühere Stelle in den Saal zurückgebracht wurde. Es ist zwar, vieler störenden Umstände wegen, schwierig, bei diesen Versuchen genau vergleichbare numerische Resultate zu erhalten; hinsichtlich des fraglichen Punktes waren sie jedoch so übereinstimmend, daß ich keinen Zweifel hege, die nach Entladung des Conductors bleibende Divergenz sey kein Beweis, daß eine wirkliche Ladung des Elektroskopes stattgefunden habe. Beispielsweise gebe ich folgende Versuchsreihen, wobei das Elektroskop 2 Meter von einer verticalen, dem Conductor der Maschine aufgesetzten Spitze entfernt war. In der ersten Reihe wurde das Elektroskop nach einer oder mehreren Umdrehungen der Maschine sogleich ins Nebenzimmer gebracht, daselbst beobachtet, dann wieder in den Saal versetzt. Die anfängliche Divergenz, die stets die größere ist, wurde daher nicht notirt.

Zahl der Umdrehungen:	Divergenz in Millimetern.	
	Nebenz.:	Saal:
1	0	3
2	0	5
3	5	12

Bei der nun folgenden Reihe wurde die Divergenz,

5 Sec. nach geschehener Drehung, im Saale notirt, dann, nach je 20 Sec.; im Nebenzimmer und wieder im Saale:

Zahl der Umdrehungen:	Divergenz.		
	Saal:	Nebenz.:	Saal:
1	8	0	7
2	16	6	14
3	20	10	16
4	25	13	20
5	28	16	24

Nunmehr zu den elektrischen Eigenschaften der Flammen übergehend muß ich zu allererst bemerken, daß, obgleich ich mit Herrn Riefs eine gewisse Aehnlichkeit der Volta'schen Erklärung und der meinigen gerne anerkenne, dennoch die Gründe, womit Herr Riefs (Ann. 61, S. 552) jene bestritten hat, diese nicht treffen. Ich bin mit Herrn Riefs ganz einverstanden, daß der stärkste Luftstrom, gegen einen elektrisirten Körper getrieben, diesem die Elektricität nicht früher zu rauben vermöge, als es dieselbe Luft in Ruhe gethan haben würde. Eben so wenig bedarf ich der Annahme, daß sich von der Stelle der Flamme ein leitender Raum erstrecke, der eine viel größere Ausdehnung habe als die sichtbare Flamme selbst.

Die am Schlusse meines vorigen Aufsatzes kurz zusammengefaßte Erklärung der Flammenwirkung, woran ich auch jetzt nichts zu ändern finde, war folgende: Eine Flamme ist, im Ganzen genommen, als Leiter zu betrachten. In Berührung mit einem elektrisirten Körper oder in der Nähe desselben wird sie durch Mittheilung oder Influenz elektrisch. Ihre in die umgebende Luft hinaustretenden und sich mit dieser vermengenden Bestandtheile hören zwar bei der Abkühlung auf Leiter zu seyn, führen aber die Elektricität, welche sie in der Flamme erhalten haben, mit sich fort; sie stehen in dieser Hinsicht ganz den Lufttheilchen gleich, die in Berührung mit einer Spitze elektrisirt worden sind. — Ich werde jetzt diese Erklärung auf die einzelnen Fälle anwenden und zugleich die von Herrn Riefs gemachten Einwendungen berücksichtigen.

Der einfachste Fall ist der, wo die Flamme mit einem

elektrisirten Leiter in Berührung steht. Die Elektricität des Leiters wird dann der Flamme, d. h. ihren glühenden Bestandtheilen, mitgetheilt und von diesen in die Luft fortgeführt. Die Flamme entladet daher den Leiter allmählig, aber vollkommen, denn wie geringe auch die rückständige Elektricität im Leiter seyn möge, so erhält doch die Flamme fortwährend ihren verhältnißmäßigen Theil und trägt ihn in die Luft über, bis der Körper aller Elektricität beraubt ist. Deshalb wirkt die Flamme als eine vollkommene Spitze; alle natürlichen und künstlichen Spitzen hingegen sind unvollkommen, weil sie, sobald die elektrische Dichtigkeit unter eine gewisse Gränze gesunken ist, aufhören der Luft Elektricität mitzutheilen.

Damit meine Ansicht noch deutlicher hervortrete, füge ich folgende Erläuterung hinzu. Eine Spitze befördert das Ausströmen der Elektricität deshalb, weil ihre Dichtigkeit größer ist, als die jedes anderen Theiles des mit ihr verbundenen Leiters; die entladende Wirkung der Flamme hingegen ist bloß eine Folge der Beweglichkeit oder Trennbarkeit ihrer Bestandtheile, nicht einer sonstigen eigenthümlichen Beschaffenheit.

Die von einer elektrisirten Flamme aufsteigende Gassäule ist durch ihre ganze Masse elektrisch; denn die Elektricität der Flamme ist, wie die jedes Leiters, an ihrer Oberfläche verbreitet, und es sind gerade die oberflächlichen Theilchen, die sich in jedem Augenblicke von der Flamme entfernen. Sie kann daher unter günstigen Umständen gleich bei ihrem Auftreten eine starke vertheilende Wirkung auf die genäherten Leiter ausüben. Diese Wirkung soll nun betrachtet werden. Herr Riefs findet nämlich (Ann. 71, S. 572) die neue Erklärung ungenügend, wenn man die Flamme auf einen elektrisirten Leiter stellt, und seitlich neben diesem, einige Fufs entfernt, ein Elektroskop aufstellt, das sogleich beim Anzünden der Flamme mit der Elektricität des Leiters divergirt. Zur Prüfung dieser Einwendung stellte ich mehrere Versuche mit verschiedenen Leitern an, deren Ergebnisse ich hier folgen lasse.

Ich elektrisirte eine isolirte metallene Kugel von 10 Centimeter Durchmesser, stellte sie in gewisser Entfernung von einem Elektroskop auf und zündete dann eine kleine auf der Kugel stehende Weingeistlampe an, oder brachte die an eine isolirende Lackstange befestigte Lampe mit dem oberen Theil der Kugel in Berührung. Wenn die Kugel in solcher Entfernung vom Elektroskope war, daß die Goldblättchen nicht divergirten, wurde auch durch die Flamme nie eine Divergenz hervorgebracht. War dagegen die Kugel mehr genähert, daß eine Divergenz stattfand, so wurde diese immer durch die angebrachte Flamme geschwächt; die Goldblättchen fielen entweder ganz zusammen, oder sie behielten nach völliger Entladung der Kugel eine Divergenz, die aber weit geringer war, als vor der Wirkung der Flamme. Dieses der Behauptung des Herrn Riefs widerstreitende Ergebniss stimmt mit meiner Erklärung genau überein. Es war hier eine bestimmte Menge freier Elektricität auf der Kugel vorhanden; die Flamme konnte dieselbe nicht vermehren, sondern nur nach oben in die Luft hintreiben.

Bei einem elektrisirten cylindrischen Leiter von 40 Centimeter Länge, dessen dem Elektroskop zugewandtes Ende 60 Centim. von diesem entfernt war, und der ohne Flamme eine geringe Divergenz hervorbrachte, vermehrte oder verminderte die Flamme sogleich die Divergenz, je nachdem sie am zugewandten oder abgewandten Ende des Leiters angebracht ward. Auch dieses ist natürlich. Die Elektricität des Leiters strömte jedesmal nach der Seite hin, wo die Flamme ihr einen Ausfluß gestattete.

Ich stellte nun eine kleine geladene Leidener Flasche (Eau de Cologne-Flasche) seitwärts vom Elektroskope in solcher Entfernung (1 Meter) auf, daß keine Divergenz stattfand. Das Ergebniss des Versuches war diesmal mit dem von Herrn Riefs angezeigten übereinstimmend. So wie die Flamme an die Kugel der Flasche gebracht war, trat die Divergenz ein. Hier war aber nicht, wie im ersten Versuche, eine bestimmte Menge Elektricität, die durch die Flamme fortgeführt wurde, sondern diese entlud die Flasche

und führte die ganze Menge gebundener, d. h. früher durch die entgegengesetzte Elektricität der äußeren Belegung in ihrer Wirkung neutralisirter Elektricität der Flasche in die Luft hinaus.

Kaum brauche ich noch den bekannten Versuch hinzuzufügen, wo eine auf den Conductor der Maschine gestellte Flamme ein beim Drehen bisher unbewegtes Elektroskop sogleich zur Divergenz bringt. Die Wirkung der Flamme ist hier der schon oben erläuterten Wirkung der Spitzen ähnlich; wie diese, verschafft sie der Elektricität einen freien Ausfluß in die Luft, sie wirkt aber weit kräftiger wegen ihres vollkommenen Entladungsvermögens.

Zum Ueberflusse gebe ich noch folgende Versuchsreihe an, womit ich zu entscheiden beabsichtigte, ob die sogleich nach der Elektrisirung einer Flamme eintretende Divergenz eines entfernten Elektroskopes, meiner Erklärung zufolge, eine augenblickliche Ueberführung der elektrisirten Gastheilen zum Elektroskope erfordere. Eine angezündete Wein-
geistlampe stand auf dem Ende eines 66 Centim. langen, gut isolirten metallenen Lineals; ihr gegenüber, in 2 Meter Entfernung, das Elektroskop. Die Flamme wurde in jedem Versuche durch eine kleine Leidener Flasche elektrisirt, welche eine bestimmte Anzahl Secunden mit dem abgewandten Ende des Lineals in Berührung gebracht wurde. Beim Zurückziehen der Flasche wurde die Divergenz des Elektroskopes sogleich notirt, dieses dann in das Nebenzimmer und zurück in den Saal gebracht und an beiden Stellen die Divergenz wieder beobachtet.

Dauer der Berührung:	Divergenz in Millim.			
	Saal:	Nebenz.:	Saal:	
1 Sec.	5	0	3	
2 -	7	0	4	
4 -	8	0	5	
10 -	11	3	8	

Es ergibt sich unzweideutig aus diesen Zahlen, daß die anfängliche Divergenz bloß eine Influenzwirkung der aus der Flamme aufsteigenden elektrisirten Gase war, weshalb

es wenigstens sehr wahrscheinlich wird, das Elektroskop nehme keine wirkliche Ladung an, bevor es von den sich bald zur Seite verbreitenden Gasen erreicht worden ist.

Ich gehe jetzt zu dem Falle über, wo eine nicht elektrisirte Flamme einem elektrisirten Körper genähert ist, und werde, der Kürze wegen, sogleich den mir von Hrn. Riefs vorgehaltenen Versuch betrachten. »Man denke sich ein »Elektroskop mit einer wenige Linien hohen Flamme versehen, und über demselben in der Höhe von 6 Fufs eine »geriebene Harzfläche. Vor dem Anzünden der Flamme »bleibt das Elektroskop unbewegt, aber beim Anzünden »derselben gehen die Goldblättchen sogleich mit negativer »Elektricität aus einander und bleiben so, wenn man die »Flamme löscht.« (Ann. 71, S. 571.)

Die Erklärung dieses Versuches scheint mir ganz einfach. Die Harzfläche erzeugt durch Influenz eine Vertheilung der neutralen Elektricität im Elektroskop; positive Elektricität häuft sich am oberen Ende, negative in den Goldblättchen an. Allein wegen der grofsen Entfernung der Harzfläche kann die Anhäufung der geschiedenen, aber stets nach Vereinigung strebenden Elektricitäten nur geringe seyn; sie ist nicht genügend die Goldblättchen zur Divergenz zu bringen. Sobald aber durch die angezündete Flamme der positiven Elektricität des oberen Theils ein freier Abflufs gestattet ist, kann die negative Elektricität sich in den Goldblättchen mehr und mehr anhäufen und ihre Divergenz hervorbringen. Dafs die negative Ladung des Elektroskops nach Löschung der Flamme bleiben müsse, geht aus dem Gesagten von selbst hervor.

Herr Riefs fährt fort: »Eine Spitze wird durch eine »aufgesetzte Metallröhre gänzlich unwirksam, aber eine »Flamme wird es nicht, wenn auch der leuchtende Theil »derselben von der Röhre weit überragt wird.« Die aufgesetzte Röhre schwächt die elektrische Dichtigkeit sowohl der Flamme als der Spitze. Letztere wird ganz unwirksam, sobald ihre Dichtigkeit bis unter den zum Ausfliessen der Elektricität erfordernten Grad gefallen ist; die Flamme bleibt

wirksam, so lange die Harzfläche durch Influenz auch nur die geringste Spur positiver Elektricität zu ihr hinaufzieht. Nähme man mit Herrn Riefs (Ann. 71, S. 570) an, der Wasserdampf sey einige Zoll über der Flamme noch kein vollkommener Isolator, so wäre die Erklärung bei sehr hervorragenden Röhren noch leichter; denn die mit Wasserdampf geschwängerte Gassäule würde dann beim Anschlagen an den oberen Rand der Röhre die daselbst durch Influenz angehäuften positive Elektricität aufnehmen und in die Luft fortführen.

Die merkwürdige Wirkung der Flamme, wenn sie von elektrisirter Luft umgeben ist, verdient noch eine kurze Erwähnung. In einem Zimmer, wo durch vorübergehende Versuche Elektricität in die Luft eingetreten ist, fangen die Goldblättchen eines Elektroskops, dem eine Flamme aufgesetzt wird, sogleich zu divergiren an, und behalten nach Löschung der Flamme ihre Divergenz. Ein mit einer Flamme versehenes Elektroskop ist das empfindlichste Mittel, den elektrischen Zustand der umgebenden Luft zu erkennen. Jedes andere Mittel, insbesondere die Spitzen, stehen dabei weit zurück. Auch dieses ist leicht erklärlich. Auf eine Spitze wirkt die elektrisirte Luft, besondere Fälle ausgenommen, nur durch Influenz; in die Flamme hingegen dringt sie, zur Unterhaltung der Verbrennung, fortwährend hinein, und theilt den Flammentheilchen und mittelst dieser dem metallischen Theile des Elektroskops fortwährend ihre Elektricität mit, bis das elektrische Gleichgewicht zwischen dem Elektroskope und der umgebenden Luft eingetreten ist.

Am Schlusse seines kritischen Aufsatzes behauptet Herr Riefs: meine Erklärung gebe von der Wirkung der Flamme in ihrer wichtigsten Anwendung zur Erforschung der atmosphärischen Elektricität keine Rechenschaft. Auch diese Behauptung halte ich für ungegründet. Es ist gar nicht meine Absicht, in das dunkle Gebiet der atmosphärischen Elektricität tief einzugehen. Es genüge daher zu bemerken, daß diese sich unserer Wahrnehmung in zweierlei Zuständen darbietet; entweder ist sie in der Atmosphäre zerstreut,

oder in der elektrischen Wolke angehäuft. In diesem Falle wirkt die Wolke auf das mit einer Flamme versehene Elektroskop, wie jeder andere elektrisirte Körper; in jenem erleidet das Elektroskop dieselbe Wirkung, die es von der in einem Zimmer befindlichen elektrisirten Luft empfindet. Die hinsichtlich beider Fälle gegebenen Erörterungen finden daher auch hier ihre Anwendung.

Utrecht, den 9ten September 1847.

IV. *Versuche über die abstossende Wirkung eines Magnetpoles auf unmagnetische Körper; vom Prof. Reich in Freiberg.*

(Aus den Berichten über d. Verhandl. d. K. Sächs. Gesellschaft d. Wissenschaften zu Leipzig; Sitzung vom 18. Mai 1847.)

Die Abstossung, welche nach Faraday's vor Kurzem angestellten Beobachtungen zwischen einem Magnetpole und jedem des Magnetismus nicht fähigen (diamagnetischen) Körper, wie es scheint mit Ausnahme der Luft, stattfindet, scheint mir eine so überraschende und neue Kraftäusserung, das vielleicht einige Beobachtungen darüber der Erwähnung nicht unwerth sind, wenn sie auch nur das von Faraday Gefundene bestätigen, aber diese Abstossung leichter und unmittlbarer wahrnehmen liessen.

Das Mittel zu diesen Beobachtungen gewährte mir die zu Bestimmung der mittleren Dichtigkeit der Erde aufgestellte Drehwaage. An einem starken, eisernen, an einer massiven Mauer befestigten Arme hängt mittelst eines Kupferdrahtes ein horizontaler hölzerner Arm von 2 Meter Länge und an jedem Ende desselben mittelst feiner Drähte eine Metallkugel. Das Ganze ist in einem hölzernen Gehäuse, das aber nirgends mit der Drehwaage in Berührung ist, eingeschlossen. Der Arm trägt einen Spiegel, in welchem mit einem Fernrobre an einer entfernten Scale die

Stellung des Armes beobachtet wird. Die Kraft, welche dazu gehört, um den Arm um eine gewisse Gröfse von seiner Ruhelage abzulenken, ergibt sich aus Folgendem, woraus auch die sehr grofse Empfindlichkeit des Apparates hervorgeht.

Die auf den Mittelpunkt einer der beiden Kugeln reducirte Masse des ganzen beweglichen Theiles der Drehwaage ist $=q=1031560$ Milligramme. Die Entfernung des Mittelpunktes einer Kugel von der Umdrehungsaxe ist $=r=10005$ Millimeter. Die horizontale Entfernung des Spiegels von der in Millimeter getheilten Scale ist $=\mu=42827^{\text{mm}}$; setzt man daher die Ablenkung der Kugel von ihrer Ruhelage $=A$ Millimeter;

die dieser Ablenkung entsprechende Anzahl von Scalentheilen $=B$ Millimeter; so ist

$$A = \frac{r}{2\mu} B = \frac{10005}{85654} B$$

und die Kraft, welche die Kugel um A Millimeter bei einer Schwingungsdauer $=N$ von der Ruhelage ablenkt,

$$\frac{qA}{N^2 l} = \frac{r q B}{2\mu N^2 l}$$

Wenn der Arm ohne äufsere Einwirkung auf die Kugeln schwingt, so ist N ziemlich $=350$ Secunden, was eine ablenkende Kraft von $0,00098956 B$ Milligrammen giebt. Es wird aber B bis auf Zehntel, also die Kraft bis auf $0,0001$ Milligramme geschätzt.

Zuerst versuchte ich die Einwirkung von Magneten auf eine der zu den Dichtigkeitsbestimmungen gebrauchten Kugeln, die aus Zinn mit 10 Proc. Wismuth und etwa 2 Proc. Blei bestehen. Dem Gehäuse horizontal neben einer Kugel genäherte Magnetstäbe brachten eine sehr deutliche Abstofsung hervor, und zwar sowohl wenn der Nord-, als auch wenn der Südpol genähert wurde. — Wenn man aber von mehreren gleichen Stäben die Hälfte mit dem Nord- und die Hälfte mit dem Südpole näherte, so war keine oder nur eine unbedeutende, von der Ungleichheit der angewendeten Magnete herrührende Wirkung wahrzunehmen. Eben so

unwirksam war ein mit beiden Polen genäherter Hufeisenmagnet. — Ein vierpfündiger Magnetstab, zu einem Magnetometer gehörig, wurde bis ans Gehäuse der südlichen Kugel gegenüber von Ost genähert. Der Arm stand vorher auf 41,50 der Scale; — der genäherte Nordpol brachte ihn auf 53,14; der Südpol dann auf 55,45, und der Nordpol wieder auf 54,05. Nach entfernten Magneten erhielt man die Ruhelage 42,80. Nimmt man aus der ersten und letzten Ruhelage bei entfernten Magneten, eben so bei genähertem Nordpol das Mittel, so erhält man

Abstosung durch den Nordpol 11,445 Scalentheile,

Südpol 13,300

Die Differenz mag in unsymmetrischer Vertheilung des Magnetismus in dem Stabe ihren Grund haben.

Bekanntlich ist die abstossende Wirkung eines Magneten auf Wismuth wahrgenommen worden; ich liefs mir deshalb eine Kugel aus reinem Wismuth von demselben Gewichte machen, und hing sie an die Stelle der bisher gebrauchten am Südende des Armes der Drehwaage auf.

Es wurde die Ruhelage des Armes beobachtet bei entferntem Magnet vorher 11,200

nachher 9,775

im Mittel 10,488 mit 350,5" Schwingungsd. der Nordpol

bis zum Gehäuse genähert 69,250 - 280,8

um 10^{mm} entfernt 43,670 - 307,4

- 30^{mm} - 21,205 - 333,7

Das giebt

Entfernung der Ruhelage von dem Nullpunkt.		Beobachtete Abstosung.		Entfernung des Magnetpoles von dem Mittelpunkt der Wirkung in der Kugel. mm.	Schwingungsdauer. Secund.	Abstossende Kraft. mgr.	
Scalen-theile.	mm.	Scalen-theile. B	mm. A			Beobachtet.	Berechnet.
10,488	1,2223	0	0	∞	350,5	0	0
69,250	8,0889	58,762	6,8666	$x + 8,0889$	280,8	0,09038	0,09038
43,670	5,1010	33,182	3,8787	$x + 15,1010$	307,4	0,04260	0,04084
21,205	2,4769	10,717	1,2546	$x + 32,4769$	333,7	0,01169	0,01042

Die letzte Columnne ist unter der Annahme berechnet, daß x , d. h. die Entfernung des an dem Gehäuse anliegenden Magnetpoles von dem Mittelpunkte der Wirkung in der Kugel für den Stand des Armes auf dem Nullpunkte, $= 15,04^{\text{mm}}$ sey, — und daß die abstoßende Kraft im umgekehrten Verhältnisse der dritten Potenz der Entfernung wirke. Die Differenzen übersteigen die möglichen Beobachtungsfehler nicht.

Mit der Entfernung 15^{mm} von der Oberfläche des Gehäuses erreicht man aber beim Stand des Armes auf 0 der Scale kaum die Oberfläche der Kugel, was dahin deuten würde, daß die Hauptwirkung auf die zunächstliegende Oberfläche der Kugel stattfindet.

Eine zweite Beobachtung gab für

den am Gehäuse anliegenden Magnet eine Abstossung		mm
von		7,388
- um 10^{mm} vom Geh. entfernt.	Magn. eine Abst.	von 4,365
- - 20^{mm}	- - - - -	2,641
- - 30^{mm}	- - - - -	1,628
- - 40^{mm}	- - - - -	0,856

Da jedoch die gleichzeitigen Schwingungszeiten nicht beobachtet wurden, so läßt sich daraus die jedes Mal wirkende abstoßende Kraft nicht berechnen. Daß übrigens dieses Mal die Wirkung größer gefunden wurde, erklärt sich daraus, daß die Ruhelage des Armes bei entferntem Magnet im Mittel bei 0,994 der Scale war, anstatt daß sie bei der ersten Versuchsreihe bei 10,488 beobachtet wurde, so daß also die Entfernungen dieses Mal kleiner waren als das erste Mal.

Eine dritte Versuchsreihe wurde vorgenommen, nachdem die Wismuthkugel an das Nordende des Armes gehängt worden war; hier näherte sich dieselbe dem Gehäuse weniger als vorher auf der Südseite, wie sich auch im Folgenden aus der Bestimmung von x ergibt.

Die Beobachtungen gaben unmittelbar

	Ruhelage in Scalentheilen:	Schwingungsdauer Secunden:
Bei entferntem Magnet	72,6229	349,46
Magnet bis zum Gehäuse genähert	33,2583	301,59
- um 10 ^{mm} entfernt	50,1167	323,75
- - 20 ^{mm} -	58,46875	336,56
- - 30 ^{mm} -	63,73125	342,44

Daraus erhält man

Entfernung der Ruhelage von dem Stand auf 100.		Beobachtete Abstofsung.		Entfernung des Magnetpoles von dem Mittel- punkte der Wirkung in der Kugel. mm.	Schwingungs- dauer. Secund.	Abstofsende Kraft, mgr.	
Scalen- theile.	mm.	Scalen- theile. <i>B</i>	mm. <i>A</i>			Beob- achtet.	Be- rechnet.
27,3771	3,1978	0	0	∞	349,46	0	0
66,7417	7,7959	39,5646	4,5981	$x + 7,7959$	301,59	0,05246	0,05246
49,8833	5,8267	22,5062	2,6289	$x + 15,8267$	323,75	0,02603	0,02719
41,53125	4,8511	14,15415	1,6533	$x + 24,8511$	336,56	0,01515	0,01494
36,26875	4,2364	8,89165	1,0386	$x + 34,2364$	342,44	0,00919	0,00890

Die drei letzten Werthe der letzten Columnen sind aus dem zweiten mit der Annahme berechnet, dafs $x = 25^{\text{mm}}$, und die Wirkung umgekehrt wie die dritte Potenz der Entfernung sich verhalte. — Mit dieser Annahme trifft man immer wieder ungefähr auf die Oberfläche der Wismuthkugel.

Obwohl die berechneten Werthe genügend mit der Beobachtung übereinstimmen, halte ich doch die Versuche keineswegs für hinreichend, die beiden daraus zu folgernden Sätze, dafs

- 1) die abstofsende Wirkung vorzugsweise auf die zugewendete Oberfläche des diamagnetischen Körpers wirke, und
- 2) dafs diese Abstofsung abnehme, wie die dritte Potenz der Entfernung des Magnetpoles zunimmt, darauf zu gründen. Einmal sind die Versuche nicht zahlreich genug und bedürfen noch abgeänderter Wiederholungen. Dann aber ist darauf aufmerksam zu machen, dafs die Kugel in einem cylindrischen hölzernen Gehäuse sich befand, das

das inwendig und auswendig mit Stanniol überkleidet ist. Liegt aber die Ursache der abstossenden Wirkung in einer Induction, vielleicht von elektrischen Strömen, welche der Magnetpol in oder auf der Kugel erregt, so ist sehr wahrscheinlich, dafs er auch ähnliche Induction auf den Stanniolüberzug oder auch das Holz des Gehäuses ausübt, dafs aber dann diese wieder auf die Kugel wirkt und so die Gesamtwirkung complicirt.

V. *Experimentelle Bestimmung des (optischen) Drehvermögens einer grossen Anzahl durchsichtiger Verbindungen unter magnetischem Einflufs;*
von Hrn. A. Matthiessen aus Altona.

(Compt. rend. T. XXIV. p. 969.)

Die Resultate dieser Abhandlung sind folgende:

1. Unter 220 zu Parallelepipeden geschnittenen und auf allen Seiten polirten Glasarten, geben 23, welche ich die Ehre habe, der Academie vorzulegen, zwischen den Polen eines Elektromagneten, eine stärkere Drehung der Polarisations-ebene als das schwere Faraday'sche Glas, $\text{SiO}_3 \cdot 2\text{BO}_3 \cdot 3\text{PbO}$. Meine reinen Bleisilicate $\text{SiO}_3 \cdot 6\text{PbO}$ und $\text{SiO}_3 \cdot 4\text{PbO}$ geben eine mehr als doppelt so grosse Wirkung als das Borosilicat von Blei, welches bisher als die wirksamste Substanz bekannt war. In kurzem werde ich die Liste dieser 23 glasigen Verbindungen mittheilen.

2. Nur drei von ihnen widerstehen dem Einflusse der Atmosphäre, nämlich ein kobalthaltiges Flintglas, ein an Thonerde reiches Silico-Aluminat von Bleioxyd und Kali, und ein alkalifreies aber kieselreiches Silico-Aluminat von Bleioxyd. Alle übrigen laufen an der Luft rasch an, wie das Faraday'sche Borosilicat, welches zu mikroskopischen Objectiven zwar sehr schöne, aber vergängliche Dienste

geleistet hat. Die Silico-Aluminate von Blei verdienen aus mehreren Rücksichten das Flintglas der Optiker zu werden.

3. Man erhöht die Drehung, wenn man wirksame Glas-cylinder in die Axen hohler Magnete steckt, und dabei die Pole fast in Berührung bringt.

4. *Einfluss der chemischen Zusammensetzung auf das Drehvermögen der Gläser.* — Die Silicate und vielleicht die Chloride stehen in Bezug auf Empfindlichkeit im ersten Rang. Dann kommen, in abnehmender Ordnung, die Aluminate, Silico-Aluminate, Bismuthite, Arsenite, Borate, Schwefel, Borosilicate, Oxyschwefel und Phosphate. Die von mir untersuchten Fluoride sind unempfindlich.

5. Bleioxyd ist die Base, welche am kräftigsten auf das polarisirte Licht wirkt; dann kommen die Oxyde von Wismuth, Antimon, Zink, Quecksilber und Silber.

6. Die verglasbaren Salze vom Eisen, Kobalt und Nickel sind dergleichen undurchsichtig, dass man sie nur bei 0^{mm},1 bis 0^{mm},5 Dicke untersuchen kann; und selbst die empfindlichsten Gläser geben in so dünnen Blättchen wenig Wirkung. Die Drehung ist indess in den Gläsern mit magnetischer Base sichtbar, und vielleicht gäben sie mehr Wirkung als alle übrigen, wenn ihre dunkle Farbe die Beobachtung liefse.

7. Die Gegenwart von Bittererde, Strontian und Baryt in den Verbindungen bewirkt keinen wahrnehmbaren Unterschied.

8. Die in der Paste mit Gold, Kupfer, Uran, Chrom und Mangan gefärbten Gläser scheinen ein kaum merklich anderes Drehvermögen zu besitzen als ohne diesen Zusatz. (Siehe den Vorbehalt für das Uran und Kupfer im §. 13.)

9. Kalk, Natron und Kali verringern das Drehvermögen der Gläser; eben so Kienruss, wenn er die Glaspaste gelb oder braun färbt.

10. Geschmolzene Phosphorsäure, Quarz (*silex*), Achat Flussspath lassen keine Wirkung des magnetischen Fluidums wahrnehmen. Es ist mir nicht gelungen, geschmolzene Borsäure hinlänglich durchsichtig zu erhalten.

11. *Einfluss der Zusammensetzung der Gläser auf die Dicke, bei welcher sie den größten Effect geben.* — Ist Eisen, Kobalt oder Nickel in so kleiner Menge in einem Glase, dass es hinreichend durchsichtig bleibt, so nimmt die Drehung allmählig zu mit der Glasdicke, bis 83 Millimeter, was die größte gegenseitige Entfernung ist, die ich den Polen meines Apparats geben konnte; während die Gläser ohne magnetisches Metall und zugleich ohne Borsäure, ohne Natron und Kali, das Maximum der Wirkung bei einer viel geringeren, von 14 bis 26 Millimeter schwankenden Dicke geben. Ein durch 6 Bunsen'sche Elemente belebter Elektromagnet, der mit einem seiner verticalen Pole 25 Kilogr. zu tragen vermag, bewirkt in einem meiner besten Bleisilicate bei 15 Millimeter Dicke eine Drehung von 20° , und bei 40 Millimeter keine, während unter demselben magnetischen Einfluss das Faraday'sche Glas bei 15 Millim. 4° , und bei 40 Millim. 9° giebt.

12. Die Gegenwart von Borsäure oder einem Alkali erhöht auch in den Gläsern den Durchgang der Drehung (*la transmission de la rotation*), die von den im §. 5 genannten Basen bewirkt wird; dagegen verringert sie ihre Empfindlichkeit, während die magnetischen Metalle sie erhöhen. Man darf in den Worten *Empfindlichkeit*, *Durchgang* (*transmission*) und *Leitungsfähigkeit* keine theoretische Deduction erblicken, sondern nur Abkürzungen, um zwei Modificationen einer und derselben drehenden Wirkung auszudrücken, die den Endeffect verändern. Ein wenig empfindliches, aber gut leitendes Glas kann eine größere Drehung bewirken, als ein sehr empfindliches und schlecht leitendes, weil das erstere erlaubt, seine nützliche Dicke fast unendlich zu vergrößern.

13. Uran und Kupfer verringern die Leitungsfähigkeit der Gläser, die es enthalten.

14. *Einfluss der Krystallisation auf das Drehvermögen durchsichtiger Solida.* — Unter wohl hundert krystallisirten Körpern, die ich bisher untersuchen konnte, ist bloß ein einziger empfindlich für Magnetismus, nämlich das Steinsalz,

dessen Maximumdicke 26 Millimeter ist. Die von demselben bewirkte Drehung ist bedeutend, fast so groß wie die des Faraday'schen Glases. Diefes ist um so merkwürdiger, als Krystalle von Quecksilberchlorid, von kohlen- und von chromsaurem Bleioxyd unwirksam sind. Würden andere durchsichtige krystallisirte Verbindungen eine Wirkung geben? Mehrere angeschliffene Flussspathe gaben keine, aber vielleicht rührte dies bloß von der Unempfindlichkeit des Fluors und des Calciums her.

15. *Anziehende Wirkung eines Pols auf die glasigen oder krystallisirten Körper.* — Alle starren Körper mit Gehalt eines magnetischen Körpers, z. B. das gewöhnliche Boutellenglas, werden bedeutend vom Magnet angezogen, besonders eisenhaltige Krystalle, wie Spinelle und Granate. Smirgel verhält sich zum Pole wie Eisenfeilicht.

16. Durch die Anziehung kann man in einem kleinen Stück von Glas oder einer anderen Substanz jede Spur eines magnetischen Metalls entdecken. Man klebe es mittelst weißen Waxes an einen gebleichten Seidenfaden und hänge es neben dem nicht magnetisirten Pol, etwa ein Viertelmillimeter davon. So wie man einen starken elektrischen Strom herstellt, wird das Stückchen angezogen; dagegen bleibt es unbeweglich, so wie es kein magnetisches Metall enthält. Man muß sorgfältig darauf achten, ein von Rost, Eisenfeilicht und Staub vollkommen freies Wachs anzuwenden.

17. *Einfluss der Stärke des Magneten auf die Thätigkeit des Glases.* — Eine kleine Anzahl stark erregter Elemente erhöht das Drehvermögen der Phosphate und der Gläser mit Gehalt an magnetischem Metall; eine große Anzahl erhöht auch die der alkalischen Gläser.

18. Im Allgemeinen ist es zweckmäßig, zu den Versuchen eine Bunsen'sche Batterie von 50 Elemente zu nehmen, so schwach geladen, daß sie dem weichen Hufeisen eine Anziehungskraft wie die im §. 11 beschriebene giebt.

Beiläufig bemerke ich, daß man ein schönes elektrisches Licht hervorbringt, wenn man einen gewöhnlichen Bleistift

in die Hand nimmt und seine Spitze zwischen die beiden sehr genäherten Elektroden hält. Durch Brillen von gelbem und grünem Glase schützt man die Augen wirksam; ich werde künftig meine Gedanken über die Vorzüglichkeit dieser Gläser entwickeln.

19. *Reaction der Härtung (trempe) unter magnetischem Einfluß.* — Die Härtung hat wenig Einfluß auf das natürliche Licht. Der Optikus bemerkt kaum, ob die Gläser seiner Fernröhre gut gehärtet (gekühlt) sind; ihm genügt die vollkommene Homogenität des Glases, weil er Brennpunkte und nicht Farben erhalten will.

Handelt es sich, wie hier, um polarisirtes Licht, um Messungen von Drehungen der Polarisationssebene, so ist die strenge Homogenität von secundärer Wichtigkeit, während die (sehr schwer zu erhaltende) völlige Abwesenheit der Härtung von primärer wird, weil selbst der schwächste Grad von Härtung die Polarisationssebene nicht bloß dreht, sondern auch die Drehung unter magnetischem Einfluß bedeutend verringert.

20. Die zufällige Härtung des Glases modificirt sich in *plus* oder *minus* durch Wirkung der Magnetpole, meistens vorübergehend, zuweilen aber bleibend. Ich habe die Regeln zum Auftreten dieser Erscheinung noch nicht feststellen können. Plötzliche Unterbrechung und Wiederherstellung des Magnetismus, eben so eine Umkehrung der Magnetpole, erzeugt hervortretendere Wirkungen als anhaltender Magnetismus. Gewöhnlich verringern magnetische Stöße die Härtung der Gläser beim Versuch, und verstärken folglich die Drehung der Polarisationssebene. Die Gläser mit Gehalt an Thonerde und Borsäure zeigen diese Erscheinung entscheidender als die übrigen. Das Faraday'sche Borosilicat z. B. vergrößert, wenn es schwach gehärtet ist, sein Drehvermögen nach mehreren Stößen, um nach der Ruhe den Anwuchs wieder zu verlieren. Die Gläser mit Gehalt an magnetischem Metall oder Wismuth verlieren beim Versuch an Härte.

21. Einige Gläser reagiren indeß nicht so einfach. Ein

sehr basisches meiner Bleisalze giebt anfangs 18° Drehung; drei oder vier Polwechsel bringen sie auf 20° ; noch einige Stöße, und sie kommt auf 18° zurück; eine grössere Zahl von Umkehrungen bringt sie hierauf auf 15° und selbst auf 14° herab. Nach einer viertelstündigen Ruhe kann man dieselben Operationen mit demselben Erfolg wiederholen.

22. Ich glaube bemerkt zu haben, daß Gläser ohne Härtung durch einige dutzend Male wiederholte magnetische Stöße eine bleibende Härtung erlangen können. Wismuth-haltige Gläser sind in diesem Fall.

23. Es giebt vollständig enthärtete Gläser, die ohne Härtung durch die Stöße zu bekommen, durch die ersten Stöße, die sie empfangen, eine Veränderung in ihrem Drehvermögen erleiden. Diese Veränderung verweilt mehrere Tage hindurch. Eins meiner Blei-Silico-Bismuthite, das beim ersten Versuch empfindlicher ist als das Faraday'sche Glas, verliert bald und auf lange Zeit die Hälfte seines Drehvermögens. Ein optisches Glas von St. Gobain dagegen, welches nach den ersten Stößen nur 1° Drehung zeigt, giebt hernach $1\frac{1}{2}$ bis 2° .

24. Leicht unterscheidet man den Einfluß der Härtung von dem eignen Drehvermögen dadurch, daß die Härtung die Polarisationssebene ohne Dazwischenkunft des Magnets dreht, während ein Glas ohne Härtung sie nur durch magnetischen Einfluß dreht. Es folgt daraus, daß die Polarisationssebene, welche nach dem Durchgang durch ein gehärtetes Glas zum Zerleger gelangt, bei Wiederholung des Versuchs um 2° bis 4° variiren kann.

25. Nach dem Guß erweichte Gläser haben zuweilen von ihrer ursprünglichen Empfindlichkeit bis ein Viertel verloren, selbst ohne gehärtet gewesen zu seyn.

VI. Studium der drehenden Wirkungen der Pole eines Magneten auf durchsichtige starre Körper; von Hrn. A. Matthiessen aus Altona.

(Compt. rend. T. XXV, p. 20.)

Die Resultate dieser Abhandlung sind folgende:

26. Einfluss des Abstands der Pole auf die Drehung. — Bei den im vorhergehenden Aufsatz erwähnten Messungen der Drehung der Polarisationsebene, wurden die beiden Pole des Magnets stets mit den Gläsern in Contact gehalten. Es gelang mir dadurch, die Dicke zu ermitteln, welche das Maximum der Wirkung giebt.

Bei einer anderen Reihe von Versuchen befestigte ich die Pole constant in einem Abstand von 83 Millimetern, und brachte bei diesem Abstand successive dieselben Gläser an. Ich beobachtete dann, dass die Drehung abnimmt von einem gewissen Grade des Abstandes an, und diese Verringerung schneller ist als die Abnahme der Dicke der Gläser; so dass das Quadrat dieser Relation, multiplicirt mit dem Ueberschuss des Abstandes über die Dicke des Glases, ein beinahe constantes Verhältniss giebt mit den Drehungen, welche dieselben Dicken in Contact mit den Magnetpolen geben würden.

27. Einfluss der Berührung zwischen den Polen und Gläsern. — Das Maximum des Effects findet bei absoluter Berührung statt. So giebt eine 39 Millimeter dicke Platte meines kobalthaltigen Flintglases, zwischen die 40 Millim. von einanderstehenden Pole gebracht, eine Drehung von $9^{\circ} \frac{1}{2}$; wenn ich die Oberfläche des Glases mit einem der Pole in Berührung bringe, ohne an deren gegenseitigen Abstand im Geringsten etwas zu ändern, beträgt sie nur 9° , und wenn ich die Pole einander bis zur Berührung beider Enden des Glases nähere, sinkt sie auf $8^{\circ} \frac{1}{4}$. Es scheint demnach, als ginge bei der Berührung ein Theil des Magnetismus frei durch die leitenden Gläser ohne eine Drehung zu bewirken.

Die sehr empfindlichen, aber schlecht leitenden Gläser scheinen dieselbe Erscheinung, aber auf eine kaum wahrnehmbare Weise zu geben.

Ich ziehe vor, den Axen des Elektromagnets eine senkrechte Stellung zu verleihen, und seinen unteren Pol mit einem ringförmigen Objectträger mit einem mikrometrischen Spielraum von 1 Millim. zu umgeben, so dafs man die Berührung des Pols mit der zu untersuchenden Substanz nach Belieben herstellen und unterbrechen kann. Diese Einrichtung ist besonders nützlich beim Studium der Flüssigkeiten, das ich bereits begonnen habe.

28. *Einfluss der Vervielfältigung der Oberflächen.* — Sechs auf einander gelegte Platten von gleichem Glase, die zusammen eben so dick waren wie ein anderes einziges Stück von demselben Glase, gaben eine geringere Drehung als dieses, fast im Verhältnifs 11 zu 13. Dieselben sechs Platten, mit Canadabalsam zusammengeklebt, wirkten dagegen fast so kräftig wie das Stück.

29. Unter den Gläsern meiner zahlreichen Sammlung giebt es welche, bei denen Schichten von ungleicher Dichtigkeit in einer etwas schiefen und gekrümmten Richtung laufen. Diese geben die stärkste oder schwächste Drehung, je nach der unteren Lage dieser Schichten, nicht nach dem Zustand der Oberflächen.

30. Die Oberflächen bewirken also keine Drehung, vielmehr verringern sie dieselben. Wenn die Oberflächen diese Erscheinung bewirkten, wie liefse es sich erklären, dafs wirksame Gläser, welche viel Natron und Kali enthalten, eine Drehung von $0^{\circ},5$ geben, bei einer Dicke von 0,5 Millim., bei welcher die Kraft der damit in Berührung stehenden Pole sie zerdrücken würde, während ein Paralelepipedum von 50 Millim. Dicke, ungeachtet des grossen Abstandes der Pole, eine Drehung von 12° giebt.

31. Die Abnahme des Drehvermögens, welche bei lothrechttem Einfall der polarisirenden Strahlen durch Vervielfältigung der Flächen bewirkt wird, findet sie auch noch in gleicher Weise statt bei schiefem Einfall?

Ich konnte die Axe eines der Pole meines Elektromagneten in allen Azimuten zwischen 0° und 90° gegen die andere befestigen, konnte also polarisirtes Licht zum Zerleger gelangen lassen, welches durch ein Prisma gebrochen worden.

Meine im Bureau der Academie niedergelegte Sammlung von Parallelepipeden ist begleitet von 102 Prismen, unter denen Reihen von Prismen mit kleinen Winkeln aus gleichem Glase befindlich sind.

Ich brachte zwischen die Pole des Magnets eine solche Anzahl dieser kleinen Prismen, daß ihre Brechungen zusammengenommen derjenigen gleich ward, welche ein einziges großes Prisma von demselben Material bewirkte. Ich vereinigte hierauf die kleinen Prismen durch Canadabalsam und versicherte mich, daß das Verhältniß der Abnahme der Drehung dasselbe war, wie im Versuch 28, wo der Strahl nicht von der geraden Linie abwich.

32. *Einfluss der Neigung der Magnetaxen auf das Drehvermögen der Gläser.* — Eine Reihe von Prismen aus gleichem Glase giebt Drehungen, die mit wachsender Ablenkung des Lichtstrahls rasch abnehmen. Die genaue Messung wird schwierig bei Prismen mit großen Winkeln, weil die verschiedenen Glasdicken, welche die verschiedenen Theile des polarisirten Lichtbündels in einem Prisma zu durchlaufen haben, eben so verschiedene Relationen veranlassen. Einen Theil dieser Schwierigkeit habe ich entfernt, indem ich für die Prismen die Dicke wählte, welche beinahe den Maximumeffect gab, weil um dieses Maximum herum, der drehende Effect wenig variirt; ich benutzte auch nur eine kleine Portion von der Breite der Prismen. Die oftmals mit diesen Vorsichtsmafsregeln wiederholten Messungen erlauben mir zu behaupten, daß die Drehung der Polarisations Ebene näherungsweise abnimmt wie der quadrirte Cosinus vom Ablenkungswinkel des Lichtstrahls; ein Resultat, welches überraschen würde, wenn man die Wirkung eines Magnetpols als gleichförmig rings um seinen Mittelpunkt betrachten wollte.

33. Man kann ein gutes Spectrum erhalten, wenn man

wie eben gesagt experimentirt; allein die Striche zeigen sich noch deutlicher, wenn man eine Spalte vor dem Zerleger anbringt, ein sehr wirksames Glas von Maximumdicke zwischen die Pole, und eines meiner Linsenprismen¹⁾ vor das Auge stellt. Eine Magnetkraft, fähig 50 Kilogrm. mit dem einen Magnetpol zu heben, bewirkt keine wahrnehmbare Aenderung in der Lage der Striche des Spectrums. Die Brechungsindexe werden also durch den magnetischen Einfluss nicht merkbar verändert, wenn das polarisirte Licht das Glas parallel mit der Richtung der Magnetpole durchläuft.

34. *Analogien der Eigenschaften des magnetisirten Glases mit denen des Bergkrystalls.* — Kreuzt man den Zerleger mit der durch ein sehr wirksames Glas abgelenkten Polarisationsebene, so sieht man im Allgemeinen ein schönes Himmelblau auf der einen Seite des Kreuzpunktes, und ein schmutziges Roth auf der andern. Das drehende Glas zeigt also eine Uebergangsfarbe wie der Bergkrystall lothrecht auf der Axe, dieser mag dem magnetischen Einfluss unterworfen seyn oder nicht; denn der Bergkrystall ist unempfindlich.

35. Stellt man ein Prisma vor das Auge, und eine Spalte vor den Zerleger, so liefert die blaue Linie ein Spectrum, in welchem das Roth fehlt. Ich nehme an, die Albidade des Zerlegers sey nach oben gerichtet, so dass die Uebergangsfarbe mit dem Nullpunkt der Theilung zusammenfalle, und ich lasse den Zinkstrom zu dem Pol gelangen, welcher sich zwischen dem drehenden Glase und dem Auge befindet. Bringt man nun die Albidade von links nach rechts, über den Nullpunkt weggehend, so sieht man in derselben Richtung einen breiten schwarzen Streifen über das Spectrum fortgehen. Hat man sie nur eine Kleinigkeit über den Nullpunkt hinweggehen lassen, bei welcher das schmutzige Roth erscheint, und betrachtet nun ohne Prisma, so wird das Roth wieder sichtbar im Spectrum, und das Indigo und Violett verschwinden.

Ein analoges Phänomen beobachtet man beim senkrecht

1) *Comp. rend. T. XVI, p. 1081.*

geschnittenen rechten Bergkrystall, nur ist der von ihm erzeugte Streifen, der durch das Spectrum geht, viel schmäler und schärfer begränzt, deshalb weil der Unterschied der Drehung zwischen den verschiedenen prismatischen Farben weit gröfser ist beim Bergkrystall als bei den wirksamsten Gläsern. Bei diesen letzteren drehen sich alle Farben fast um eine gleiche Gröfse; auch sieht man die Farbenveränderungen des Gesichtsfeldes nur sehr nahe beim Kreuzpunkt der Nicol'schen Prismen.

Keht man die Pole des Electromagneten um, so erlangt das wirksame Glas die Eigenschaften des linken Bergkrystalls.

36. Die Drehung des Bergkrystalls nimmt allmählig zu mit der Dicke; bei den meisten Gläsern dagegen nimmt sie jenseits einer gewissen Dicke ab. Dieser Unterschied würde nicht eine wahrhafte Verschiedenheit ausmachen, wenn sie von der durch das Glas gehen könnenden Menge des magnetischen Fluidums abhinge.

37. Das drehende Glas scheint mir eine Doppelbrechung zu erlangen, sobald das Licht senkrecht auf der Axe der Magnetpole durch dasselbe geht. Defsungeachtet wage ich noch nicht, es entscheidend zu behaupten; denn leider giebt eins meiner kobalthaltigen Flintgläser, welches homogen ist und die Striche des Sonnenspectrums in Schärfe zeigt, keine hinlängliche Doppelbrechung, dafs ich mit Sicherheit die Striche *E* und *F* verdoppelt sehen könnte. Und meine sehr wirksamen Gläser sind nicht homogen genug, um die Striche scharf zu zeigen; allein ich sehe bei Umkehrung der Magnetpole das Ansehen des Spectrums sich ändern.

Es ist sehr schwierig, vom reinen sehr basischen Bleisilicat einen homogenen Gufs zu bekommen. Hr. Guinand arbeitet daran und ich hoffe, bald den Herren Mitgliedern der Academie die Doppelbrechung der drehenden Gläser evident zeigen zu können; ungeachtet der bedeutenden Stärke meiner gegenwärtigen Apparate ist sie noch weit unter der Doppelbrechung des Bergkrystalls.

38. *Studium über die Ursachen der Drehung in Gläsern.*

— Die Oberflächen bewirken nicht nur keine Drehung, sondern schwächen sie durch ihren Einfluss. Kann diese Drehung nicht abhängen von einer Modification der Natur des Lichts? Keiner meiner Versuche berechtigt mich dies vorauszusetzen; alle vielmehr deuten auf eine Aenderung im Innern der Körper. Diese durch den magnetischen Einfluss bewirkte Aenderung des Molecularzustands scheint sich indeß nicht auf die zusammengesetzten Molecule zu erstrecken, sondern nur auf die Atome der einfachen Körper, welchen das Glas seine drehenden Eigenschaften verdankt; denn ein Atom Blei, Eisen oder Kalium z. B. theilt sein eigenes Drehvermögen, mit allen seinen Modificationen, allen Verbindungen mit, in welchen es unter irgend einer Form enthalten ist. In verschiedenartigen Verbindungen sind fast alle Eigenschaften der einfachen Körper verändert, nur nicht ihr Drehvermögen, vorausgesetzt jedoch diese Verbindungen bleiben starr und durchsichtig. Die drehende Eigenschaft kann mehr oder weniger modificirt und selbst contrabalancirt werden durch Dazwischenkunft anderer einfacher Atome, die andere oder entgegengesetzte Eigenschaften besitzen. Die Leitungsfähigkeit oder Durchgänglichkeit kann durch alle Krystallformen, die Würfelform ausgenommen, geschwächt (*paralysée*), und durch die Härtung verringert (*amoindrie*) werden. Allein niemals habe ich einen Verbindungs- oder Krystallisationszustand gesehen, wo die magnetische Wirkung eine Umkehrung des den einfachen Körpern inwohnenden Drehvermögens hervorbrachte.

39. Physiker nehmen an, daß die von einigen Flüssigkeiten (ohne Hülfe des Magnetismus) hervorgebrachte Drehung der Polarisationssebene aus einer Anordnung der einfachen Atome in dem zusammengesetzten Molecul entspringe und daß die vom Bergkrystall bewirkte Drehung, sowie die Doppelbrechung vieler Krystalle, von der Anordnung der zusammengesetzten Molecule herrühre. Ich kenne bisher keinen entscheidenden Versuch, der sich dieser Betrachtungsweise widersetzt. Fände sich meine im vorhergehenden Artikel ausgesprochene vorläufige Meinung begründet

(welche ich vielleicht nach neuen Versuchen zuerst aufgeben werde), so würde die magnetische Drehung nicht herrühren von einer molecularen Anordnung, sondern von Eigenschaften der einfachen Atome, deren Wirkungen modificirt werden könnten, ohne daß ihre Natur in den durchsichtigen starren Körpern durch die moleculare Anordnung verändert würde.

VII. *Liste der glasigen Verbindungen, welche eine stärkere Drehung der Polarisationssebene bewirken als das Faraday'sche schwere Glas;
von Hrn. A. Matthiessen aus Altona.*

(Comp. rend. T. XXV, p. 173.)

No.	Substanzen.	Formeln.	Dichte.	Maximum-Dicke.	Drehung.
1	Bleisilicat, fast rein .	$\text{SiO}_3.6\text{PbO}$	6,998	15	20°
2	- nicht sehr rein	$\text{SiO}_3.4\text{PbO}$	6,889	20	18
3	Bleisilico-Alum., unrein	$2\text{SiO}_3.\text{Al}_2\text{O}_3.12\text{PbO}$	7,061	10 *	16
4	Bleisilicat	$\text{SiO}_3.3\text{PbO}$	6,847	15	18
5	Bleisilico-Bismuthit .	$\text{SiO}_3.\text{BiO}_3.3\text{PbO}$	6,561	14 *	10
6	Bleikali-Silico-Alumin.	$4\text{SiO}_3.\text{Al}_2\text{O}_3.\text{KO}.8\text{PbO}$	5,360	26	17
7	Bleikali-Silico-Alumin.	$4\text{SiO}_3.\text{Al}_2\text{O}_3.\text{KO}.6\text{PbO}$	5,322	28	17
8	Bleikali-Silicat	$4\text{SiO}_3.12\text{PbO}.\text{KO}$	6,743	19 *	14
9	Bleikali-Silico-Alumin.	$4\text{SiO}_3.\text{Al}_2\text{O}_3.\text{KO}.5\text{PbO}$	5,281	30	16
10	Bleiborat	$\text{BoO}_3.3\text{PbO}$	6,880	17	16
11	Blei-Silico-Aluminat .	$\text{SiO}_3.\text{Al}_2\text{O}_3.2\text{PbO}$	5,296	25	16
12	Bleinickel-Silicat . . .	$4\text{SiO}_3.8\text{PbO}.\text{NiO}$	6,010	9 *	12 *
13	Straß, gefärbt durch Kobalt	$\text{SiO?}.\text{PbO}.\text{NO}+?\text{CoO}$	3,934	83 *	12
14	Rother Realgar . . .	S.As	3,038	12 *	11
15	Engl. Bleiglas, durch Kobalt dunkel indigofarben gefärbt	3,209	50 *	10 *
16	Bleisilicat	$\text{SiO}_3.2\text{PbO}$	6,620	25	12
17	- angeräuchert	$\text{SiO}_3.3\text{PbO}.\text{C}$	6,720	20	12
18	Bleikalium-Silico-Aluminat	$4\text{SiO}_3.\text{Al}_2\text{O}_3.\text{KO}.4\text{PbO}$	4,564	30 *	10
19	Wismuthborat	$\text{BoO}_3.\text{BiO}$	4,987	14	11
20	Bleisilicat	$2\text{SiO}_3.3\text{PbO}$	5,895	28	11
21	Bleiborat, neutral . .	$\text{BoO}_3.\text{PbO}$	5,709	24	10

No.	Substanzen.	Formeln.	Dichte.	Maximum-Dicke.	Drehung.
22	Bleisilicat, neutral . .	$\text{SiO}_3 \cdot \text{PbO}$	5,339	30	10
23	Antimonglas, künstlich	$\left. \begin{array}{l} 4,06 \\ 4,984 \end{array} \right\}$	27 *	8-10
24	Bleisilicat	$4\text{SiO}_3 \cdot 3\text{PbO}$	4,647	30	9
25	Faraday's Bleiboro-Silicat	$\text{SiO}_3 \cdot 2\text{BoO}_3 \cdot 3\text{PbO}$	5,431	26	9
26	Bleikalium-Silic., durch Kobalt gefärbt . .	$14\text{SiO}_3 \cdot 10\text{PbO} \cdot \text{KO}$	4,241	83 *	7
27	Bleikalium-Silicat, rein	$7\text{SiO}_3 \cdot 5\text{PbO} \cdot \text{KO}$	4,140	83 *	6
28	Steinsalz, in vollkommenen Würfeln . .	NaCl	2,31	26	6

Unter *Maximum-Dicke* verstehe ich die Dicke in Millimetern, bei welcher das Glas die größte Drehung giebt, wenn eins seiner beiden polirten Enden die Pole des Elektromagnets berührt.

In der Tafel entspricht die Zahl für die Drehung immer der für die Dicke; allein da es oft geschah, dafs bei den Probegüssen von 2 oder 3 Kilogr. die Masse während des Erkaltes in so kleine Stücke zersprang, dafs ich nicht ein einziges fand, welches die Maximumdicke hatte, so sind diese zu geringe Dicken mit einem Sternchen bezeichnet. Die entsprechende Angabe der Drehung ist folglich zu klein.

Andere Stücke waren zwar grofs genug, aber zu dunkelfarben, selbst für directe Sonnenstrahlen, um mit ihnen das Maximum des Effects erreichen zu können. Sie sind in der Kolumne für die Drehung mit einem zweiten Sternchen bezeichnet.

Die zufällige Härtung (*trempe*) trägt auch bei vielen meiner neuen Gläser zur Drehung bei.

Dieser Umstände wegen bin ich noch im Zweifel über den Rang, welchen ich den empfindlichen Gläsern in ihrer Thätigkeit anweisen soll. An die Spitze der Liste habe ich das Glas gestellt, welches offenbar am stärksten wirkt, und habe die übrigen in eine provisorische Ordnung gestellt, nach welcher mir ihr Drehvermögen abzunehmen schien, wenn man es nach der, den Maximum-Effect gebenden, Dicke mifst.

20° Drehung bedeutet, dafs man, beim Verwechseln der Pole, die Alhidade des Zerlegers von Null aus nach jeder Seite um 10° drehen mufste. Alle diese Messungen sind gemacht bei Anwendung der Magnetkraft, die eine sehr schwach geladene Bunsen'sche Batterie von 50 Elementen liefert, und fähig ist, 25 Kilogrm. mit einem der verticalen Pole des Magneten zu tragen.

Die Dicke, bei welcher ein Glas das Maximum von Drehung giebt, variirt nicht nur nach dem Grade der Kraft des Magnets, sondern auch, bei gleicher Kraft, je nachdem sie durch eine kleine Zahl stark geladener Elemente oder durch eine grofse Zahl schwach geladener erregt worden ist (das klingt sehr seltsam. P.). Meine beiden vorhergehenden Abhandlungen über die magnetische Drehung zeigen an mehreren Beispielen, dafs die Wirkung des Glases auf das polarisirte Licht an Intensität verschieden ist, je nachdem eine solche anziehende Magnetkraft im weichen Eisen durch einen reichlichen Strom von schwacher Spannung oder durch einen Strom von kleiner Quantität und starker Spannung erzeugt worden ist. Es äufsern sich also in der Wirkung des magnetischen Fluidums auf die empfindlichen Gläser zwei Modificationen, analog oder vergleichbar denen fast aller Naturkräfte, von denen wir beim gegenwärtigen Zustand der Wissenschaft einige Wirkungen kennen.

VIII. Ueber das Verhalten der Cyanüre und Doppelcyanüre in höheren Temperaturen;
 von C. Rammelsberg.

Nur bei wenigen Cyanmetallen hat man bis jetzt die Producte untersucht, welche dieselben beim Erhitzen in verschlossenen Gefäßen liefern. *Cyansilber* und die Doppelcyanüre des Eisens, namentlich das *Berlinerblau*, sind es fast allein, aus deren Verhalten man den Schlufs gezogen hat, dafs die Cyanüre der *edlen* Metalle sich in Metall und Cyan, die der *unedlen* aber in Kohlenmetall und Stickgas zersetzen.

Indessen schon Gay-Lussac beobachtete bei der Destillation des *Cyanquecksilbers* die Bildung einer braunschwarzen Substanz, welche in Folge späterer Versuche als isomer mit dem Cyan erkannt, und darum *Paracyan* genannt worden ist. Ferner haben neuere Erfahrungen bewiesen, dafs auch die Zersetzung des *Cyansilbers* nicht so einfach sey, als man lange geglaubt hatte. Die Arbeit von Thaulow über diesen Gegenstand gab insbesondere Anlafs zu den nachstehenden Versuchen, die zu Resultaten geführt haben, welche frühere Erfahrungen wesentlich berichtigen dürften.

Die Zersetzung der Cyanüre wurde theils in kleinen Glasretorten über der Weingeistlampe, bei einer bis zum Glühen des Glases gesteigerten Temperatur, theils in gut verschlossenen Tiegeln im Windofen bewirkt. Nur in einigen Fällen liefsen die *flüchtigen* Producte eine nähere Untersuchung zu, stets aber war es der Destillationsrückstand, dessen Beschaffenheit, Quantität und Zusammensetzung bestimmt wurde. Die letztere ist jedoch in der Regel bis jetzt nur empirisch festzustellen gewesen, und wenn wir auch versucht haben, nach Anleitung der gefundenen relativen Mengen von Metall, Kohlenstoff und Stickstoff

stoff, diese Rückstände als Paracyanüre und Carburete darzustellen, so ist dieß nichts als eine Vermuthung, und erst das Studium des Paracyans und seiner Verbindungen für sich kann hier Aufschluß geben. Wir hoffen, später diese Arbeit unternehmen zu können.

Die vorliegende Untersuchung ist also mangelhaft in Betreff der rationellen Kenntniß jener Destillationsrückstände in vielen Fällen. Die Anwesenheit des Wassers in mehreren Cyanüren, wie z. B. im Berlinerblau, ist außerdem der Grund, daß die Resultate nicht so scharf ausfielen, als man wünschen durfte. Der Verf. übergiebt indessen seine schon seit längerer Zeit beendigten Versuche der Oeffentlichkeit, in der Hoffnung, dieselben später noch in vieler Beziehung ergänzen und fortsetzen zu können.

Cyansilber.

Früher nahm man allgemein an, dieses Salz zersetze sich in der Hitze in Cyangas und metallisches Silber.

Liebig und Redtenbacher, welche das aus Ammoniak krystallisirte Cyansilber zur Bestimmung des Atomgewichts vom Kohlenstoff anzuwenden versuchten¹⁾, machten die Beobachtung, daß es hierzu nicht tauglich sey, weil es in der Hitze eine bisher nicht beobachtete Zersetzung erleide.

Nach ihren Versuchen schmilzt es nämlich anfangs ruhig, entwickelt in höherer Temperatur Cyangas und hinterläßt *Halbcyansilber* (analytische Data, welche dieß beweisen, sind nicht mitgetheilt); über einen gewissen Punkt hinaus zersetzt sich dieser Körper unter einer Feuererscheinung, es entwickelt sich *Stickgas*, und es bleibt ein mattweißes geschmolzenes *Kohlensilber* übrig, aus dem sich die Kohle durch fortgesetzte Calcination nicht entfernen läßt, denn während sie an der Oberfläche verbrennt, bildet sie eine Schicht reinen Silbers, welche die innere Masse vor der weiteren Einwirkung des Sauerstoffs schützt. Löst man

1) Ann. der Chemie und Pharmacie, Bd. 38, S. 129.

aber den Rückstand in verdünnter Salpetersäure auf, so bleibt ein Netzwerk von *reiner Kohle*.

Diese Versuche von Liebig und Redtenbacher sind später von Harald Thaulow weiter verfolgt worden ¹⁾. Seine Resultate bestätigen sie theilweise, weichen doch aber auch in wesentlichen Punkten von denen jener Chemiker ab.

Nach Thaulow liefert das Cyansilber in dem Moment, wo die Feuererscheinung eintritt, plötzlich eine große Menge Gas; der aschgraue Rückstand, welchen er anfangs für Kohlensilber hielt, gab, mit Kupferoxyd verbrannt, ein Gemenge von 2 Vol. Kohlensäure und 1 Vol. Stickgas; er enthielt folglich die Elemente des Cyans. Thaulow betrachtet ihn demgemäss als *Paracyansilber*. Er fand, dass dieser Körper, mit Salpetersäure behandelt, sich unter Abscheidung von Paracyan zersetzt, jedoch so unvollkommen, dass es nie gelingt, das letztere frei von Silber zu erhalten. Die Trennung beider Bestandtheile gelang ihm aber, als er das Paracyansilber mit Quecksilber amalgamirte, dann mit Salpetersäure und hierauf mit Schwefelsäure behandelte, worin es sich nun auflöst, und woraus man durch Verdünnen mit Wasser das Paracyan abscheiden kann. In 100 Th. Paracyansilber fand er 90,09 Proc. Silber.

Thaulow erhielt aus 1 Grm. Cyansilber im Mittel von 3 Versuchen 48,1 C.C. Gas. Dieses Gas soll eine eigenthümliche isomere Modification des Cyans seyn, die er *Carbazot* nennt, und in seinen Eigenschaften sich vom Cyan wesentlich unterscheiden. Was er indessen über den Geruch desselben, seine schädlichen Wirkungen auf die Respirationsorgane, seine Auflöslichkeit in Wasser, sein Brennen mit rother Flamme u. s. w. anführt, stimmt ganz mit dem überein, was wir vom Cyan wissen. Sein specifisches Gewicht fand er = 1,73. Doch ist dies keine directe Bestimmung, sondern ein Resultat der Berechnung aus der

1) Förhandl. vid de Skandinav. Naturforsk., tredje möte 1842. — Daraus in Erdmann's und Marchand's Journal für practische Chemie, Bd. 31, S. 220. — S. ferner Berzelius's Jahresbericht No. 23, S. 81. 218.

Menge des entwickelten Gases, welche eine bestimmte Quantität Cyansilber liefert.

Das spec. Gewicht des Cyans ist nach Gay-Lussac = 1,8064, also fast ebenso, wie das des angeblichen Carbazots.

Thaulow liefs das Gas von Kalilauge absorbiren, wobei die gelbe oder braune Färbung, die das Cyan in Folge von Zersetzung hervorbringt, gleichfalls eintrat. Die Flüssigkeit, mit Salpetersäure neutralisirt, gab ihm auf Zusatz eines Eisenoxydulsalzes *kein* Berlinerblau. Diefs würde allein ein wesentlicher Unterschied zwischen Cyan und Carbazot seyn.

So interessant diese Versuche von Thaulow sind, so lassen sie doch manche gegründete Zweifel über die Richtigkeit der beobachteten Thatsachen, namentlich was die Existenz des angeblichen Carbazots betrifft. In dem Folgenden sind die Resultate meiner Versuche enthalten.

I. 1,13 Grm. vollkommen trockenes Cyansilber wurden in einer kleinen Retorte erhitzt, und das Gas in einem graduirten Rohr über Quecksilber gesammelt. Als das Feuerphänomen eintrat, entwickelte sich das Gas sehr heftig, und später, als das Erhitzen des Rückstandes bis zum Glühen gesteigert wurde, fand keine weitere Gasentwicklung statt. Der Rückstand betrug 1,018, das entwickelte Gas 60 C. C. bei 14° C. und 747^{mm} Barom., was 56,1 C. C. bei 0° und 760^{mm} beträgt.

II. 6,37 Grm. Cyansilber hinterliessen 5,788 Rückstand.

Diese Versuche geben die Menge des Paracyansilbers zu 90,09 und 90,86 Proc.; die Menge des Gases aus 1 Grm. Salz = 49,65 C. C., also übereinstimmend mit Thaulow's Versuchen.

Das entwickelte Gas verhält sich in jeder Beziehung wie Cyangas, was den Geruch und sein sonstiges Verhalten betrifft. Es wurde in Kalilauge geleitet, und diese Flüssigkeit gab, mit theilweise oxydirtem Eisenvitriol und Chlorwasserstoffsäure behandelt, *eine reichliche Menge Berlinerblau*. Thaulow's Angabe beruht also wohl auf einem Irrthum, und dafs das von ihm gefundene spec. Gewicht

nicht genau das des Cyans ist, liegt blofs an der indirecten Methode seiner Berechnung, die nicht genau seyn kann.

Wenn wir das Atomgewicht des Silbers = 1349,66, des Kohlenstoffs = 75, und des Stickstoffs (N) = 175,06 setzen, so besteht das Cyansilber aus

Silber	80,59
Cyan	19,41

100.

Verliert diese Verbindung beim Erhitzen die Hälfte des Cyans, so muß die Menge des Rückstandes 90,295 Proc. betragen, und das entwickelte Cyangas macht dann auf 1 Grm. Salz 41,5 C.C. aus. Dafs alle Versuche etwas mehr ergeben haben, rührt wohl nur davon her, dafs durch die Heftigkeit der Zersetzung auch eine kleine Menge des Paracyansilbers mitzerlegt wird.

Das Paracyansilber muß, der Rechnung zufolge, enthalten:

Silber	89,25
Paracyan	10,75

100.

Thaulow erhielt 90,09 Proc. Silber.

Die Eigenschaften dieses Körpers sind zum Theil schon von Thaulow angegeben. Er bildet eine grauweifse poröse Masse, welche sich etwas schwer pulvern läfst. Es wurde eine Portion mit mäfsig verdünnter Salpetersäure digerirt, und diese Operation mit neuer Säure wiederholt.

0,492 des braunen, über Schwefelsäure getrockneten Pulvers wurden in einem offenen Tiegel geglüht. Es entstand ein schwacher Blausäuregeruch, und zuletzt blieben 0,198 metallisches Silber, welches sich in Salpetersäure bis auf eine unwägbare Spur auflöste.

Die Substanz enthielt folglich 40,24 Proc. Silber.

Ein auf diese Art durch zweimalige Digestion mit Salpetersäure erhaltenes Präparat wurde mit concentrirter Schwefelsäure gelinde erwärmt. Dabei löste sich ein Theil mit ganz

dunkelbrauner Farbe auf, ohne dafs sich schweflige Säure oder sonst ein Gas entwickelte. Die schwefelsaure Auflösung wurde in Wasser geträpelt, und so ein flockiger brauner Niederschlag erhalten.

0,36 desselben, welche bei 175° getrocknet worden waren (wobei die Substanz 12 Proc. am Gewicht verloren hatte), lieferten beim Glühen an der Luft 0,128 Silber = 35,46 Proc.

Dieses Präparat, von neuem mit concentrirter reiner Salpetersäure ein paar Mal zum Kochen erhitzt, änderte sein Ansehen nicht; es gab nach dem Auswaschen und Trocknen 32,8 Proc. Silber. Die Salpetersäure setzte beim Verdünnen etwas von einem gelben Pulver ab.

Diese vorläufigen Versuche beweisen wenigstens, dafs beide Säuren das Paracyansilber nicht vollständig zersetzen. Das Weitere behalten wir uns vor, in einer späteren Abhandlung über das Paracyan mitzutheilen.

Berlinerblau.

Wir verdanken den Untersuchungen von Berzelius, welche vor länger als 25 Jahren angestellt wurden¹⁾, fast Alles, was wir von dem Verhalten des Berlinerblaus in höherer Temperatur wissen.

Um die grofse Anzahl von Versuchen, welche ich mit diesem Körper angestellt habe, übersichtlich zu machen, will ich seinen Wassergehalt, die Menge des Glührückstandes, der dabei verflüchtigten festen, flüssigen und gasförmigen Substanzen, so wie die Zusammensetzung jenes Rückstandes in besonderen Abschnitten betrachten.

A. Gewöhnliches Berlinerblau.

In eine stark saure Auflösung von Eisenchlorid (durch Oxydation von Eisenvitriol mittelst Salpetersäure und Zusatz von Chlorwasserstoffsäure bereitet) wurde Kaliumeisen-cyanür mit der Vorsicht eingegossen, dafs noch ziemlich viel unzersetztes Eisensalz übrig blieb. Der Niederschlag wurde

1) Schweigg. Journ., Bd. 30, S. 33. 49.

mit kaltem Wasser ausgewaschen, was bei größeren Mengen und seiner gelatinösen Beschaffenheit ziemlich schwer ist. Berzelius hat zwar gegen die Behauptung Gay-Lussac's nachgewiesen ¹⁾, daß ein Kaligehalt im Berlinerblau nicht wesentlich sey, und durch sehr sorgsames Auslöschen entfernt werden kann; da indessen die späteren Waschwässer Kaliumeisencyanid enthielten, so wäre es möglich, daß allerdings das Berlinerblau, trotz seinem unveränderten Aussehen, doch eine Zersetzung erlitten hätte. Williamson hat noch neuerlich in einem auf die vorher angegebene Art dargestellten Berlinerblau auf 27 At. Eisen 1 At. Kalium gefunden ²⁾.

I. Wassergehalt.

Das lufttrockne Berlinerblau ist eine wasserhaltige und zugleich ungemein hygroskopische Substanz, so daß es schwer ist, es auf einen bestimmten Punkt der Trockenheit zu bringen.

Das im Vacuo über Schwefelsäure getrocknete gab Berzelius bei der Untersuchung 23,6 Procent Wasser, und 54,66 Proc. Eisenoxyd = 38,28 Eisen. Das bei 100° getrocknete enthielt 19,6 Proc. und gab 58 Proc. Eisenoxyd = 40,62 Eisen. Bei 135° getrocknet, lieferte es 60,14 Eisenoxyd = 42,11 Eisen.

Bei meinen Versuchen, deren Detail mitzuthellen wohl überflüssig ist, verlor *lufttrockenes* Berlinerblau, d. h. solches, welches an einem 30—40° warmen Orte aufbewahrt wurde, bei den verschiedenen Temperaturen zwar nicht übereinstimmende Gewichtsmengen, im Allgemeinen aber folgende:

Bis 100°	3,27,
- 140—150°	7,61 — 9,51,
- 160—170°	11,14 — 11,36 — 11,58 — 12,25 — 13,04 — 14,2,
- 200—230°	20,15 — 21,16 — 21,33 — 21,72 — 23,05 — 23,96,
- 250°	27,28.

1) Poggend. Ann., Bd. 25, S. 385.

2) Annalen der Chemie und Pharm., Bd. 57, S. 239.

Die absolute Wassermenge ergab sich aus der Quantität des Rückstandes beim Glühen des Berlinerblaus an der Luft sowohl, wie in einer Retorte, und der Bestimmung des Eisengehalts in dem Rückstande durch Calcination desselben. Zuweilen wurde auch das geglühte Eisenoxyd von neuem in Chlorwasserstoffsäure aufgelöst und durch Ammoniak gefällt, um die Menge des Kalis im Berlinerblau zu bestimmen, wovon später die Rede seyn wird.

Auf diese Art fand man den Eisengehalt gleich folgenden Werthen in einem bei der angegebenen Temperatur getrockneten Berlinerblau.

Lufttrocken: 32,01 – 32,2 – 33,46,

140 – 150° 35,24 – 36,03 – 36,98,

160 – 170° 38,13 – 39,85,

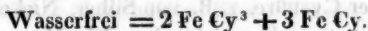
200 – 230° 40,89 – 42,1 – 42,44,

250° 46,02.

Aus diesen Versuchen folgt zunächst, dafs das Berlinerblau bei 250° wasserfrei wird, wiewohl dann schon eine geringe Zersetzung durch einen schwachen Ammoniakgeruch sich zu erkennen giebt.

Läfst man die kleine Menge des im Berlinerblau enthaltenen Kaliumeisencyanürs aufser Acht, so darf man annehmen, dafs das lufttrockene Präparat 18 At. Wasser enthält; bei 150° 12 Atome; dafs es, im Vacuo über Schwefelsäure (Berzelius), oder bei 160 – 170° getrocknet, nur 9 At. Wasser enthält, d. h. dann als blausaures Eisenoxyd-Oxydul betrachtet werden kann. Bei 200 – 230° getrocknet, enthält es noch 3 – 6 At. Wasser, und endlich bei 250° ist es wasserfrei.

Die berechnete Zusammensetzung für die Verbindung und diese ihre Hydrate ist folgende, wobei $\text{Fe} = 350,53$, $\text{C} = 75$, $\text{N} = 175,06$ gesetzt ist.



Eisen 45,61

Cyan 54,39

100.

	Mit 3 H:	Mit 6 H:	Mit 9 H:
Eisen	42,92	40,53	38,39
Cyan	51,18	48,32	45,77
Wasser	5,90	11,15	15,84
	100	100	100.

	Mit 12 H:	Mit 18 H:
Eisen	36,47	33,14
Cyan	43,47	39,51
Wasser	20,06	27,35
	100	100.

2. Verhalten bei der trockenen Destillation.

Aus den älteren Versuchen, insbesondere denen von Berzelius, geht hervor, daß das (wasserhaltige) Berlinerblau beim Erhitzen in einem abgeschlossenen Raum Wasser, Cyanammonium, kohlensaures Ammoniak und außerdem ein Gasgemenge giebt, in welchem, nach Gay-Lussac, kein Cyan, wohl aber Cyanwasserstoffsäure und Kohlensäure, so wie außerdem Stickgas enthalten ist. Der Rückstand zeigt zuletzt eine Feuererscheinung, ist schwarz von Farbe, an der Luft pyrophorisch, und nach Berzelius ein Kohlenstoffeisen = Fe C^3 .

Es ist also klar, daß die Elemente des Wassers hierbei an der Zersetzung des Eisencyanürcyanids Antheil nehmen, und der Erfolg muß nothwendig verschieden seyn, je nachdem man ein wasserhaltiges oder ein vorher bei 250° getrocknetes, d. h. wasserfreies Berlinerblau anwendet.

Ich habe Berlinerblau, bei verschiedenen Temperaturen getrocknet, der Destillation unterworfen. Die von Berzelius beobachtete Feuererscheinung, welche die Zersetzung auch anderer Cyanüre, z. B. von Silber, Nickel und Kobalt charakterisirt, trat aber nicht ein. Die Menge des schwarzen Rückstandes wurde durch Wägung des Apparats bestimmt. Anfänglich habe ich auch das Gewicht der festen und flüssigen Destillationsproducte, so wie das Volum der

entwickelten Gase zu bestimmen gesucht, später jedoch dies aufgegeben, weil die darin enthaltenen Verbindungen weder qualitativ noch quantitativ genau zu ermitteln sind. Die Analyse des Rückstandes aber wurde mehrfach wiederholt.

Gewicht des Rückstandes nach Procenten des angewandten Berlinerblaus, getrocknet bei der angegebenen Temperatur:

Lufttrocken:	45,57
160 — 170°	53,58
	54,18
	54,72
180°	59,61
220°	61,15
	61,28
	61,74
250°	60,82
	61,69.

Ich führe nicht die Quantitäten der bei diesen Versuchen in einer Chlorcalciumvorlage gesammelten Stoffe, des Wassers, des kohlensauren Ammoniaks und Cyanammoniums an, weil nur das erstere dadurch vollständig zurückgehalten seyn könnte, eben so wenig das Volum des Gases, welches immer entschieden nach Blausäure riecht, zuweilen auch nach Ammoniak. Unstreitig wird der Zersetzungsprocess modificirt, je nachdem man langsamer oder schneller die Temperatur steigert, und wenn sich auch dadurch die Natur des Rückstandes, wie die späteren Untersuchungen zeigen werden, nicht bedeutend ändert, so hat dies doch auf die relativen Mengen der flüchtigen Producte einen größeren Einfluss. Nur so viel sey bemerkt, dass aus lufttrockenem Berlinerblau einmal 43,67 Proc. Wasser und flüchtige Salze erhalten wurden, und dass selbst das bei 250° getrocknete, weil es hartnäckig den letzten Rest Wasser zurückhält, und letzteres mit größerer Begierde als die am meisten hygroskopischen Salze wieder anzieht, doch noch einige Procent Ammoniaksalze liefert. Ein solches bei 250° getrocknetes Berlinerblau giebt, nach dem Durchschnitt meh-

rerer Versuche, etwa 200 C. C. (von 1,0 Grm.) Gas, wovon ein Theil durch Kali absorbiert wird.

Wir wenden uns jetzt zu der Untersuchung des schwarzen Destillationsrückstandes, welcher bisher für Kohleneisen gehalten wurde. Seine Zusammensetzung, verglichen mit der des wasserfreien Berlinerblaus, muß Aufschluss geben über die Producte, welche dabei verflüchtigt werden. Bei seiner Darstellung war die Temperatur immer so hoch gesteigert worden, als eine größere Lampe mit doppeltem Luftzuge sie hervorzubringen vermag, und man hatte sie etwa eine halbe Stunde einwirken lassen. Es scheint indessen nicht, als ob die Temperatur hier, innerhalb gewisser Gränzen, und ihre Dauer auf die Zusammensetzung des Rückstandes Einfluss hätten, denn die Gasentwicklung hört bald auf, und das Gewicht des Rückstandes bleibt sich gleich.

Dieser letztere verglimmt, wenn man ihn an die Luft bringt. Dabei läßt sich kein besonderer Geruch wahrnehmen. War er aber in nicht sehr gut verschlossenen Gefäßen aufbewahrt worden, so hat er seine pyrophorischen Eigenschaften verloren, und wenn man ihn dann an der Luft erhitzt, so verglimmt er zwar sehr leicht, entwickelt aber dabei etwas Ammoniak.

a) Bestimmung des Eisen- und Kaliumgehalts.

In vielen Fällen wurde die Substanz bloß an der Luft geglüht, was in einem Platinschälchen geschah, wobei durch Umrühren die Verbrennung möglichst vollständig gemacht wurde. Den Rest befeuchtete man mit einigen Tropfen Salpetersäure, und glühte von neuem. Zuweilen wurde sie aber auch mittelst Königswasser oxydirt, die Auflösung von der kohligen Masse abfiltrirt, welche man für sich verbrannte, dann das Eisenoxyd mittelst Ammoniak gefällt, und durch Abdampfen des Filtrats und Erhitzen des Rückstandes das Kali als Chlorkalium bestimmt.

I. 0,705 hinterließen 0,72 Eisenoxyd. Durch Auflösen in Chlorwasserstoffsäure u. s. w. erhielt man daraus 0,696

Eisenoxyd = 0,4872 Eisen, und 0,02 Chlorkalium = 0,0105 Kalium.

II. 0,795 gaben nach dem Verbrennen an der Luft 0,759 Eisenoxyd, worin nach I. 0,736 Eisenoxyd = 0,515 Eisen, und 0,011 Kalium.

III. 1,069 wurden mit Chlorwasserstoffsäure digerirt. Es entwickelte sich viel Wasserstoffgas, von demselben starkriechenden Oel begleitet, welches sich beim Auflösen des Roheisens in Säure bildet. Durch Zusatz von Salpetersäure wurde das Eisen oxydirt, und die Auflösung von der kohligen Masse abfiltrirt, welche nach dem Trocknen und Verbrennen 0,136 Eisenoxyd hinterliefs. Durch Fällung mit Ammoniak erhielt man 0,848 von letzterem, zusammen also 0,984 = 0,6888 Eisen; so wie ferner 0,037 Chlorkalium = 0,0194 Kalium.

IV. 0,464 gaben beim Verbrennen 0,452 Eisenoxyd, welche nach I. = 0,438 Eisenoxyd = 0,3069 Eisen und 0,0066 Kalium enthalten.

V. 0,794 verbrannten zu 0,814 Oxyd. Durch Auflösen und Fälln wurden daraus 0,781 Eisenoxyd = 0,5467 Eisen und 0,033 Chlorkalium = 0,0173 Kalium erhalten.

Hiernach würden 100 Th. des schwarzen Destillationsrückstandes vom Berlinerblau enthalten:

	I.	II.	III.	IV.	V.
Kalium	1,49	1,40	1,82	1,42	2,18
Eisen	69,10	64,83	64,37	66,14	68,85

Berzelius erhielt aus 100 Theilen 108,2 (kalihaltiges) Eisenoxyd ¹⁾, welches, als rein betrachtet, = 75,74 Eisen seyn würde.

b) Bestimmung des Kohlenstoffgehalts.

Sie geschah durch Verbrennung der Substanz mit Kupferoxyd nach Art einer organischen Analyse. Nach beendigter Gasentwicklung wurde trocknes Sauerstoffgas durch die Verbrennungsröhre geleitet, um von der vollständigen Oxydation der Kohle überzeugt zu seyn, und sämtliche Kohlen-

1) Schweigg. Journ., Bd. 30, S. 49.

säure aus dem Apparat zu verdrängen. Die Substanz ist leicht verbrennlich. Vor und hinter dem Gemenge befand sich eine Schicht dünnen Kupferblechs, welche gleichfalls zum Glühen gebracht wurde.

I. 0,747 gaben 0,412 Kohlensäure = 0,11235 Kohlenstoff.

II. 0,44 gaben 0,227 Kohlensäure = 0,06191 Kohlenstoff.

III. 0,601 = 0,301 Kohlensäure = 0,0821 Kohlenstoff.

IV. 0,451 = 0,252 Kohlensäure = 0,0687 Kohlenstoff.

Also in 100 Theilen:

	I.	II.	III.	IV.
Kohlenstoff	15,33	14,07	13,66	15,23.

c) Bestimmung des Stickstoffgehalts.

Da die Menge des Eisens etwa = 70 Proc., die der Kohle höchstens = 15 Proc. der Substanz ausmacht, so folgte daraus, daß sie gleichzeitig auch Stickstoff, und zwar etwa 15 Proc. enthalten mußte. Um diesen Schluss zu controliren, und gleichzeitig die Ueberzeugung zu gewinnen, daß das Fehlende nicht etwa unverbrannte Kohle in sich schliesse, wurden mehrere directe Stickstoffbestimmungen nach der schönen Methode von Varrentrapp und Will ausgeführt, indem die Substanz mit Aetznatron und Kalk gemengt und geglüht wurde. Das entstandene Ammoniakgas nahm ein Kugelapparat, mit mäßig verdünnter Chlorwasserstoffsäure gefüllt, auf. Ein Zurücksteigen derselben in Folge starker Absorption habe ich nie beobachtet, weil sich gleichzeitig Kohlenwasserstoffgas entwickelt. Um aber den Rest des Ammoniaks in die Säure zu treiben, wurde zuletzt mit Hülfe eines Aspirators Luft durch den Apparat gezogen, die zuvor durch Kalilauge treten mußte, nachdem mittelst eines Hahns die Communication mit dem Verbrennungsrohr hergestellt war. Da sich bei lebhafter Gasentwicklung immer einige Nebel von Salmiak bilden, welche leicht aus der Vorlage entweichen, so stand diese mit einer langen Glasröhre in Verbindung, welche mit befeuchteten Glasstücken gefüllt war.

I. 0,586 gaben 1,379 Platinsalmiak $= 0,08755$ Stickstoff.

II. 0,507 $= 1,062$ Platinsalmiak $= 0,06742$ Stickstoff.

Oder in 100 Theilen:

	I.	II.
Stickstoff	14,94	13,30.

Hieraus folgt, dafs das Fehlende in der That nur Stickstoff war.

Uebersieht man nun die gefundenen Resultate, so zeigt sich allerdings keine vollkommene Uebereinstimmung, trotz der verhältnismäfsig einfachen Methoden zur Bestimmung der Bestandtheile, und der darauf verwandten Sorgfalt. Ohne Zweifel ist das Verhältnifs von Eisen, Kohlenstoff und Stickstoff ein etwas anderes, je nachdem die Substanz aus einem zuvor mehr oder weniger entwässerten Berlinerblau erhalten war, weil die Elemente des Wassers mit Kohlenstoff und Stickstoff in Wechselwirkung treten.

Unter diesen Umständen bleibt es zwar immer etwas willkürlich, wenn man aus den Resultaten ein Mittel nimmt. In Ermangelung jedoch eines anderen Anhaltspunktes, und weil die Substanz sicher ein Gemenge mehrerer Körper ist, darf man sich dies wohl erlauben, und erhält dann:

Kalium	1,66
Eisen	66,66
Kohlenstoff	14,57
Stickstoff	14,12
	<hr/>
	97,01.

Aus dem 3 Proc. betragenden Verlust geht wohl hervor, dafs dieses Mittel unter den wahren Werthen liegt. Dagegen geben die Maxima:

Kalium	2,13
Eisen	69,10
Kohlenstoff	15,33
Stickstoff	14,94
	<hr/>
	101,50.

Es ist leicht begreiflich, daß einem höheren Eisengehalt ein geringerer Kohlen- und Stickstoffgehalt entspricht, und umgekehrt. Da das Eisen der vorherrschende Bestandtheil der Substanz ist, so wollen wir für ihn das Mittel der Bestimmungen I. und V. wählen, und erhalten dann:

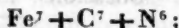
Kalium	1,66
Eisen	68,97
Kohlenstoff	14,57
Stickstoff	14,12
	<hr/>
	99,32.

Das Kalium, welches im Berlinerblau als Kaliumeisencyanür vorhanden ist, muß in dem Rückstande, trotz seiner geringen Menge als Cyankalium angenommen werden; das mit ihm verbundene Eisencyanür mag bei seiner Zersetzung andere Producte gegeben haben als das Cyanürcyanid, was indessen nicht wohl auszumitteln ist.

1,66 Kalium erfordern 0,51 Kohlenstoff und 0,59 Stickstoff, um Cyankalium zu bilden, es bleiben folglich:

Eisen	68,97	oder	71,43
Kohlenstoff	14,06	-	14,56
Stickstoff	13,53	-	14,01
			<hr/>
			100.

Diese Bestandtheile stehen hier in dem Atomverhältniß von 6,8:6,4:5,3, was nicht sehr von 7:7:6 entfernt ist. Der Destillationsrückstand des Berlinerblaus enthält folglich:



das Berlinerblau selbst: $\text{Fe}^7 + \text{C}^{18} + \text{N}^{18}$.

Die berechnete Zusammensetzung für diesen Fall ist:

Eisen	70,03 = 7 At.
Kohlenstoff	14,98 = 7 -
Stickstoff	14,99 = 6 -
	<hr/>
	100.

Aus dem Berlinerblau sind folglich C^{11} und N^{12} ausgetreten, d. h. $11\text{NC} + \text{N}$, und wenn sich das Cyan unter

den Zersetzungsproducten nicht mit Sicherheit nachweisen läßt, obwohl der Geruch der Gase seine Gegenwart andeutet, so rührt dies daher, weil durch die Gegenwart des Wassers theils Cyanwasserstoffsäure, theils Kohlensäure und Ammoniak gebildet werden, wodurch sich die Stickstoffmenge verhältnißmäßig vermehrt.

Es scheint nahe zu liegen, in dem Rückstande gleichviel Atome von den Bestandtheilen vorauszusetzen; allein die Rechnung giebt dann:

Eisen	68,32
Kohlenstoff	14,62
Stickstoff	17,06

100.

mithin weniger Eisen und bedeutend mehr Stickstoff. Dennoch wäre es möglich, daß das Berlinerblau eigentlich unter Verlust von Cyan sich in $\text{Fe}^7\text{C}^7\text{N}^7$, d. h. in Eisenparacyanür verwandelt, und daß die Gegenwart des Wassers, oder vielmehr des Wasserstoffs, die Ursache sey, daß ein Theil Stickstoff, der sich in Ammoniak verwandelt, aus diesem Paracyanür austritt.

Daß ein Körper $\text{Fe}^7 + \text{C}^7 + \text{N}^6$ nicht eine einzelne Verbindung seyn kann, ist klar. Man kann annehmen, als sey $6(\text{Fe} + \text{CN}) + \text{FeC}$, d. h. er bestehe aus Paracyaneisen und Kohleneisen. Daß er übrigens nicht $\text{Fe} + \text{CN}$, d. h. reines Paracyaneisen sey, scheint aus dem früher angeführten Verhalten zu Chlorwasserstoffsäure hervorzugehen, welche damit Erscheinungen hervorbringt, wie sie beim Kohleneisen (Roheisen) eintreten. Ferner spricht hierfür die Analogie mit den übrigen später zu beschreibenden Substanzen, welche Gemenge von Paracyanüren und Carbureten sind, während reine Paracyanmetalle (Zink) sich gegen Chlorwasserstoffsäure ganz anders verhalten.

Ist der Rückstand in der That $= \text{Fe}^7 + \text{C}^7 + \text{N}^6$, so muß seine Menge betragen:

von Berlinerblau mit 18 At. Wasser 47,33 Proc.,

9 54,83

wasserfrei 65,15

wo die letzte Zahl von den früher angeführten am meisten abweicht, weil es gewiss unmöglich ist, Berlinerblau wasserfrei und doch noch unzersetzt zu erhalten. Wäre der Rückstand aber $= \text{Fe} + \text{C} + \text{N}$, so würden jene Zahlen immer um mehr als 1 Proc. größer seyn, sich von den Resultaten der Versuche also noch mehr entfernen.

B. Kallumfreies Berlinerblau.

Es wurde dargestellt durch Eintröpfeln von Wasserstoffeiseneyanür in einen großen Ueberschuß einer sauren Eisenoxydauflösung. Das Auswaschen kostet bei diesem Präparate gleichfalls viel Zeit und Mühe.

Eine Analyse des Salzes wurde neuerlich von Williamson publicirt (Liebig's und Wöhler's Annalen, Bd. 57, S. 240), der in dem bei $30-40^\circ$ getrockneten etwas weniger als 20 At. Wasser fand. Der Eisengehalt war $= 31,8 - 32,0 - 32,1$ Proc.

Ich erhielt aus der lufttrockenen Substanz 30,38, aus der bei 100° getrockneten 39,65 Proc. Eisen, was etwa 21 und 9 At. Wasser anzeigen würde.

Merkwürdig ist die auch von Williamson bemerkte anfangende Zersetzung beim Trocknen. Auch ich beobachtete, daß dieß Berlinerblau im Wasserbade deutlich den Geruch der Blausäure entwickelt.

Für die weiteren Versuche wurde das Präparat im Wasserbade getrocknet. Auf diesen Punkt berechnet, lieferte es beim Glühen in einer kleinen Retorte über der Lampe folgende Mengen Rückstand:

- I. 1,996 gab 0,985 $= 49,35$ Proc.,
- II. 2,397 - 1,112 $= 46,6$
- III. 4,053 - 1,859 $= 45,9$

I. war ohne weiteres erhitzt worden, II. und III. hingegen zuvörderst bei $200-220^\circ$ getrocknet.

Eisenbestimmung in diesen Rückständen.

a. 0,323 (von II.) gaben beim Verbrennen an der Luft 0,354 Eisenoxyd $= 0,2478$ Eisen; b. 0,389 waren $= 0,435$ Oxyd

Oxyd = 0,3045 Eisen; c. 0,512 (von III.) lieferten 0,563
 Oxyd = 0,3941 Eisen.

Für 100 Theile folglich:

	a.	b.	c.
Eisen	76,75	78,27	76,91.

Kohlenstoffbestimmung.

a. 0,57 (von I.) gaben 0,248 Kohlensäure = 0,06763
 Kohlenstoff; b. 0,525 lieferten 0,224 C = 0,06109 C.;
 c. 0,345 (von III.) gaben 0,168 C = 0,04582 C.

Oder in 100:

	a.	b.	c.
Kohlenstoff	11,87	11,64	13,28.

Nimmt man das Mittel, und den Rest für Stickstoff, so
 würde dieser Rückstand enthalten:

Eisen	77,31
Kohlenstoff	12,36
Stickstoff	10,33
	<hr/> 100.

Es ist in jedem Fall sehr bemerkenswerth, daß dies
 kaliumfreie Berlinerblau einen eisenreicheren und kohlen-
 stoffärmeren Rückstand liefert, und ein Grund dafür nicht
 leicht anzugeben. Gewiß ist es beim Berlinerblau über-
 haupt nicht möglich, die rationelle Zusammensetzung des
 Erhitzungsproduktes festzusetzen, da man sich doch vorstel-
 len muß, beide Cyanüre geben Anlaß zur Bildung von
 Paracyanüren und Carbureten.

Wasserstoffeiscyanür.

Zur Darstellung dieses Körpers benutzte ich die Me-
 thode von Posselt¹⁾, wonach eine luftfreie Auflösung des
 Kaliumsalzes durch Chlorwasserstoffsäure zersetzt, und die
 Verbindung durch Zusatz von Aether abgeschieden wird.
 Sie wurde in starkem Alkohol aufgelöst, dem man einige

1) Ann. der Chemie und Pharm., Bd. 42, S. 163.

Tropfen Schwefelsäure hinzufügte, um den Rest des Kalis zu entfernen, und dann von neuem gefällt.

Nach Posselt ist die über Schwefelsäure im Vacuo getrocknete Verbindung wasserfrei und verliert bei 100° nichts am Gewicht.

Ich habe sie im lufttrocknen Zustande angewandt, und theils unmittelbar bei 100°, theils nach vorgängigem längeren Hinstellen über Schwefelsäure bei jener Temperatur getrocknet. Erhitzt man sie in einem Destillationsapparate stärker, so wird sie blau, dann graugelb, während Cyanwasserstoffsäure und flüchtige Salze fortgehen. Später entsteht, wiewohl nicht immer, eine glänzende Feuererscheinung, der Rest ist nun schwarz, und verändert sich beim Glühen über der Lampe nicht.

I. 0,934 der im Wasserbade bei 100° getrockneten Verbindung hinterliessen 0,353 Rückstand.

II. 3,289, ebenso behandelt, gaben 1,397 Rückstand.

III. 1,169, welche so lange über Schwefelsäure getrocknet worden, bis kein Gewichtsverlust mehr statt fand, und die auch bis 100° nichts weiter verloren, gaben 0,475 Rückstand.

100 Theile Wasserstoffeisencyanür lieferten folglich an Destillationsrückstand:

I.	II.	III.
37,8 Proc.	42,47 Proc.	40,63 Proc.

I. 0,25 dieses Rückstandes, an der Luft verbrannt, hinterliessen 0,217 Eisenoxyd, = 0,1519 Eisen.

II. a. 0,5 gaben ebenso 0,435 Eisenoxyd; b. 0,375 mit Kupferoxyd verbrannt, gaben 0,296 Kohlensäure = 0,080727 Kohlenstoff.

III. a. 0,46 lieferten 0,379 Kohlensäure = 0,1033 Kohlenstoff; b. 0,534, mit Natronhydrat und Kalk geglüht, gaben 1,142 Platinsalmiak = 0,0725 Stickstoff.

Für 100 Theile macht dies:

	I.	II.	III.
Eisen	60,76	60,90	
Kohlenstoff	-	21,53	22,45
Stickstoff	-	-	13,58



Wenn man den Verlust, welcher sich stets bei der vollständigen Analyse dieser porösen, oft pyrophorischen Körper zeigt, die so schnell Luft und Wasserdampf condensiren, auf die Mittel der erhaltenen Zahlen vertheilt, so erhält man:

Eisen	63,10
Kohlenstoff	22,81
Stickstoff	14,09
	<hr/>
	100.

Am nächsten kommen diese Zahlen 6 At. Eisen, 10 At. Kohlenstoff und 5 At. Stickstoff, denn diese erfordern:

Eisen	63,91
Kohlenstoff	22,79
Stickstoff	13,30
	<hr/>
	100.

Einen solchen Körper kann man sich als ein Gemenge aus $5(\text{Fe} + \text{NC}) + \text{FeC}^2$, d. h. aus Paracyaneisen und Kohleneisen vorstellen. Ebensowohl könnte aber auch letzteres = Kohleneisen gemengt mit Kohle seyn, was sich nicht entscheiden läßt. Von 6 At. Eisencyanür der Verbindung würden folglich 2 At. Kohlenstoff und 7 At. Stickstoff fortgegangen seyn.

Unter diesen Umständen müssen 100 Theile wasserfreies Wasserstoffeisencyanür 40,6 Th. Rückstand geben, eine Zahl, welche mit der mittleren der angeführten Versuche übereinstimmt.

Es wurde schon früher bemerkt, daß bei der Destillation des Wasserstoffeisencyanürs ein Zeitpunkt eintritt, wobei der Inhalt der Retorte graugelb wird. Da dies auf eine constante Verbindung deutete, so wurde das Gewicht der Masse bei diesem Punkt bestimmt. Von 100 Theilen wasserfreier Substanz wurden 57 und 58 Proc. dieses Körpers erhalten. Als aber das Erhitzen noch etwas fortgesetzt worden, ohne daß Schwärzung eintrat, betrug seine Menge 51,7 Proc.

Die am nächsten liegende Vermuthung, der gelbe Körper sey Eisencyanür, wird hierdurch also bestätigt, denn dann muß er gerade 50 Proc. der Wasserstoffverbindung betragen.

Er nimmt während des Erkaltes durch Hinzutreten der Luft eine dunkle, schwärzlichgrüne Farbe an, und verwandelt sich bei längerem Liegen in ein eisenoxydhaltiges Berlinerblau.

Kaliumeisencyanür.

Bekanntlich nimmt man allgemein an, daß dieses Salz, wie überhaupt die Verbindungen des Eisencyanürs, mit den alkalischen Cyanmetallen in der Hitze so zersetzt werde, daß die letzteren unverändert bleiben, das Eisencyanür sich aber in Kohleneisen FeC^2 und entweichendes Stickgas zerlege.

Ich habe wasserfreies Kaliumeisencyanür in einer kleinen Retorte über einer Lampe geglüht. Die Masse wird zwar schwarz, aber die Zersetzung bleibt unvollständig, der Rückstand enthält noch viel vom Doppelcyanür. Auch gab ein Versuch dieser Art nur 1,03 Procent Gewichtsverlust vom Salze.

Es wurde daher die Operation in einem bedeckten eisernen Tiegel vorgenommen, welcher in einen lutirten hessischen Tiegel eingesetzt war. Letzteren setzte man im Windofen eine Stunde einer starken Rothglühhitze aus, denn eine höhere Temperatur, wie zuweilen angegeben wird, ist nach meinen vielfältigen Erfahrungen zur vollständigen Zersetzung des Doppelcyanürs gar nicht nöthig. Die Wägung des Rückstandes wurde hierbei zwar unmöglich, und eine geringe Oxydation desselben ist auch nicht zu vermeiden, allein man erhält doch nach Entfernung der oberen Schicht die Masse hinreichend rein, um sie näher untersuchen zu können.

Der schwarze Rückstand, welcher immer ein deutlich krystallinisches Gefüge zeigt, an der Luft bald feucht wird, und dann nach Blausäure riecht, wurde sogleich gepulvert,

und mit schwachem Alkohol mehrfach ausgekocht und ausgewaschen. Man darf sich dazu des Wassers nicht bedienen, weil er sonst durch Oxydation des Eisens leicht braun wird. Die vom Cyankalium befreite schwarze Substanz wurde dann im Vacuo über Schwefelsäure getrocknet.

I. a. 0,501, an der Luft geglüht, gaben 0,52 Eisenoxyd. Dasselbe wurde in Chlorwasserstoffsäure gelöst und mit Ammoniak gefällt, = 0,51 = 0,357 Eisen. Die Flüssigkeit lieferte 0,014 Chlorkalium = 0,00735 Kalium; b. 0,497, für die Stickstoffbestimmung mit Natronkalk geglüht, gaben 0,078 Platinsalmiak = 0,00528 Stickstoff.

II. a. 0,928 Substanz von einer späteren Bereitung wurden mit Königswasser digerirt, und von der Kohle abfiltrirt, welche beim Verbrennen 0,039 Eisenoxyd zurückliefs, von dem durch Fällung mit Ammoniak noch 0,87, zusammen also 0,909 = 0,6363 Eisen erhalten wurden. Das Chlorkalium war = 0,038 = 0,02 Kalium; b. 0,533 mit Kupferoxyd und Sauerstoffgas verbrannt, gaben 0,578 Kohlensäure = 0,15764 Kohlenstoff.

Für 100 Th. giebt diefs:

	I.	II.
Kalium	1,47	2,15
Eisen	71,25	68,57
Kohlenstoff	-	29,58
Stickstoff	1,07	

Es ergiebt sich also, dafs dieser Körper, abgesehen von einem geringen Rückhalt an Cyankalium, wesentlich Eisenbicarettet, FeC^2 , ist, denn ein solches besteht, der Rechnung zufolge, aus

Eisen	70,03
Kohlenstoff	29,97

100.

Digerirt man die Substanz mit Chlorwasserstoffsäure, so verhält sie sich wie kohlenhaltiges Eisen überhaupt. Die Menge der Kohle, bei 100° getrocknet, fand ich = 27,9 Proc., so dafs also doch verhältnismäfsig nur wenig mit Wasserstoff verbunden fortgegangen war.

Calciumeiscyancyanür.

Ich hatte dieses Doppelsalz aus Wasserstoffeiscyancyanür und kohlensaurem Kalk dargestellt. Es schloß in gelben leichtlöslichen Krystallen an.

Nach Berzelius¹⁾ enthält es 12 At. Wasser, von denen $11\frac{1}{2}$ At. in mäßiger Wärme entweichen, während der Rest erst bei der Zersetzung in stärkerer Hitze zum Vorschein kommt. Die Rechnung giebt für $2\text{CaCy} + \text{FeCy} + 12\text{H}$, wenn $\text{Ca} = 251,9$ ist:

Cyancalcium 36,30 = Ca 22,14

Cyaneisen 21,25 = Fe 15,75 = Fe 11,03

Wasser 42,45

100.

Der Gewichtsverlust beim Verwittern betrug 39,61 Proc. 11 At. würden 38,92 Proc., und $11\frac{1}{2}$ At. 40,69 Proc. Wasserverlust voraussetzen.

Meine Versuche haben nun folgende Resultate gegeben:

I. 1,947 verloren bis 200° 0,735 = 37,75 Proc.

II. 2,845 - - 250° 1,088 = 38,24 -

Da es schwer ist, wasserreiche verwitterbare Salze in dem richtigen Trockenheitszustande anzuwenden, so erklärt sich leicht die kleine Differenz zwischen Berzelius's und meinen Versuchen.

Ich habe bei dieser Verbindung nur die Quantität des Destillationsrückstandes bestimmt, da die Zersetzung sich schon in einer kleinen Retorte über der Lampe ausführen läßt.

I. 1,947 des lufttrocknen Salzes gaben, nachdem sie bei 200° entwässert waren, noch etwas Wasser und nach Blausäure riechende Dämpfe, und nach halbstündigem Glühen 1,093 eines schwarzen Rückstandes.

II. 2,845 wurden zuerst bei 250° getrocknet, und lieferten dann 1,578 Rückstand.

In Procenten beträgt dies:

1) Schweigg. Journ., Bd. 30, S. 12.

	I.	II.
vom lufttrocknen Salze	56,14	55,47
von dem bei 200° und 250° getrockneten	90,18	89,87

Dieser Rückstand ist, wie schon Berzelius angeführt hat ¹⁾, ein Gemenge von Cyancalcium und Kohlenstoffeisen, indem sich reines Stickgas entwickelt. Danach berechnet, muß er von dem Salze mit 12 At. Wasser 52,04 Proc., von dem mit $\frac{1}{2}$ At. aber 87,73 Proc. betragen. Die Versuche geben zwar etwas mehr, aber die Zersetzung mag über der Lampe wohl nicht ganz vollständig seyn, und für genauere Wägungen ist die Wahl der Gefäße und der nicht ganz zu vermeidende Luftzutritt hinderlich, wenn man die Operation zwischen Kohlen ausführen will.

Zinkeisencyanür.

Dieses Doppelsalz war durch Fällung von schwefelsaurem Zinkoxyd und Wasserstoffeisencyanür bereitet.

I. 1,185 des lufttrocknen Pulvers verloren bei 200° 0,206 Wasser. In einer Retorte über der Lampe stärker erhitzt, lieferte es noch Wasser, wenig Gas, welches schwach nach Cyan und Blausäure roch, und zuletzt beim Glühen einen schwarzen Rückstand = 0,803. Als derselbe bei Luftzutritt erhitzt wurde, verglimmte er, und hinterließ 0,614 eines Gemenges von Zinkoxyd und Eisenoxyd.

Für 100 Th. betrug also: das bei 200° fortgegangene Wasser 17,38 Proc., die Menge der Oxyde 51,81 Proc.

Da letztere = $2\text{Zn} + \frac{1}{2}\text{Fe}$ sind, so entsprechen sie 73,2 Th. wasserfreien Doppelcyanürs, insofern letzteres enthält:

2 At. Zink	38,02 ²⁾	= Zn	47,37	} 70,78
1 - Eisen	16,39	= Fe	23,41	
6 - Cyan	45,59			

100.

Das Salz enthielt mithin im Ganzen 26,8 Proc. Wasser, welche 7 At. entsprechen, die 26,90 Proc. voraussetzen.

1) A. a. O. S. 48.

2) Atomgew. des Zinks = 406,59.

II. Zu einem zweiten Versuche wurde ein Salz angewandt, welches zuvor im Wasserbade bei 100° eine Stunde lang getrocknet worden war. 1,582 desselben verloren bis 220° noch $0,077 = 4,87$ Proc. Als der Rest stärker erhitzt wurde, gab er noch etwas Wasser, und zuletzt 1,244 Rückstand.

Wenn die Menge von Zink- und Eisenoxyd, welche dieser Rückstand liefern würde, nach den in I. erhaltenen berechnet wird, so macht sie 0,951 oder 60,12 Proc. auf 100 Th. Salz aus. 60,12 dieser Oxyde sind aber $= 81,94$ des wasserfreien Doppelcyanürs, so daß das angewandte 15,06 Proc. Wasser enthielt, welche die Hälfte des im luft-trocknen Salze, nämlich $3\frac{1}{2}$ At., entsprechen, da letztere der Rechnung zufolge 15,54 Proc. betragen würden.

Betrachten wir nun die Natur des schwarzen Destillationsrückstandes näher. Seine Menge betrug 92,57 Proc. vom wasserfreien Salze. Da er, wie schon vorher bemerkt, beim Verbrennen 76,46 Proc. eines Gemenges hinterließ, welches $4\text{Zn} + \text{Fe}$ ist, so enthält er 58,78 Proc. Metall, oder 41,07 Zn und 17,71 Fe.

Ferner gaben 0,41 bei der Verbrennung mit Kupferoxyd in Sauerstoffgas 0,337 Kohlensäure $= 0,09191$ Kohlenstoff.

Er enthält folglich:

Zink	41,07
Eisen	17,71
Kohlenstoff	21,88
Stickstoff (Verlust)	19,34
	<hr/>
	100.

Diese Zahlen entsprechen 2 At. Zink, 1 At. Eisen, 6 At. Kohlenstoff und 4 At. Stickstoff; denn dafür giebt die Rechnung:

Zink	41,41
Eisen	17,85
Kohlenstoff	22,91
(2N) Stickstoff	17,83
	<hr/>
	100.

Da 1 At. Zinkeisencyanür 6 At. Kohlenstoff und 6 At. Stickstoff enthält, so ist bei der Zersetzung 1 Aeq. = 2 At. Stickstoff fortgegangen, wonach die Menge des Rückstandes = 91,98 Proc. jenes Doppelcyanürs seyn müßte. Wie angeführt, hat der Versuch 92,57 gegeben.

Ueber die Constitution dieses Rückstandes ist es jedoch schwer, etwas zu sagen. Wollte man annehmen, das Cyanzink verhalte sich in dieser Verbindung wie für sich beim Erhitzen über der Lampe, wobei es, wie wir später sehen werden, nicht verändert wird, so kann der Rückstand als $2\text{ZnCy} + \text{FeC}^2$ gedacht werden. Indessen muß ich bemerken, daß er, mit der Lupe betrachtet, eine Einmischung kleiner Metallkörner zeigt, wahrscheinlich metallisches Zink, und Chlorwasserstoffsäure ihn unter Entwicklung von Wasserstoffgas angreift.

Bleieisencyanür.

Dieses Doppelcyanür wurde durch Fällung von essigsaurem Bleioxyd mittelst Kaliumeisencyanür dargestellt.

Berzelius hat es schon vor längerer Zeit genau untersucht¹⁾. Er fand es wasserfrei, und nach der Formel $2\text{PbCy} + \text{FeCy}$ zusammengesetzt, welche nach den jetzt geltenden Atomgewichten folgende procentische Werthe giebt:

Blei 66,13

Eisen 8,96

Cyan 24,91

100.

Derselbe Chemiker fand²⁾, daß es beim Erhitzen aufser ein wenig Feuchtigkeit und Cyanammonium reines Stickgas giebt, und zuletzt, unter einer Feuererscheinung, wenn die Temperatur rasch gesteigert wird, eine schwarze Masse zurückläßt, die beim Verbrennen an der Luft und nach der Behandlung mit Salpetersäure 98 Proc. Oxyde ($4\text{Pb} + \text{Fe}$)

1) Schweigg. Journ., Bd. 30, S. 20.

2) A. a. O. S. 48.

liefert. Er betrachtet sie in Folge dessen als eine Verbindung von Kohlenblei und Kohleneisen.

Ich wandte die bei 180° getrocknete Substanz an.

I. 2,112 Grm. gaben, in einer kleinen Retorte über der Lampe erhitzt, Spuren von Wasser und deutlich den Geruch des Cyans, welches auch an der Mündung des Apparats entzündet werden konnte, und hinterliessen nach dem Glühen 1,904 Rückstand = 90,24 Proc.

II. 1,87 hinterliessen 1,672 = 89,41 Proc.

0,687 Grm. dieses Rückstandes (von I.), mit Kupferoxyd in Sauerstoffgas verbrannt, gaben 0,233 Kohlensäure = 0,063545 Kohlenstoff = 9,25 Proc.

Nach dem bekannten Blei- und Eisengehalt des Doppelcyanürs enthält also der Rückstand:

Blei	73,28 = 78,94 Pb	} 93,14
Eisen	9,93 = 14,20 Fe	
Kohlenstoff	9,25	
Stickstoff (Verlust)	7,54	
	<hr/>	
	100.	

0,601 des Rückstandes (von II.) gaben beim Verbrennen an der Luft 0,558 eines Gemenges von Eisen- und Bleioxyd = 92,84 Proc.

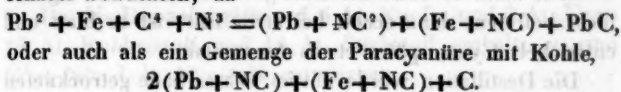
Die angeführten Zahlen entsprechen 2 At. Blei, 1 At. Eisen, 4 At. Kohlenstoff und 3 At. Stickstoff, wonach der Rückstand enthalten muß:

Blei	73,93
Eisen	10,01
Kohlenstoff	8,57
Stickstoff	7,49
	<hr/>
	100.

Seine berechnete Menge von 100 Th. Bleieisencyanür ist dann = 89,46 Th.

Da jenes Salz 6 At. Kohlenstoff und 6 At. Stickstoff enthält, so sind 2 At. Kohlenstoff und 3 At. Stickstoff, $C^2 + N^3$, fortgegangen, d. h. $Cy + N$. Den Rückstand kann

man als bestehend aus Cyanblei, Paracyaneisen und Kohlenblei betrachten, da



Kupfereisencyanür.

Berzelius beschreibt zwar ¹⁾ das Verhalten dieses Doppelcyanürs bei der Destillation, doch beziehen sich seine Angaben höchst wahrscheinlich auf ein mittelst Kaliumeisencyanür dargestelltes Salz, welches, den späteren Untersuchungen Mosander's zufolge, stets kaliumhaltig ist ²⁾.

Ich habe die reine Verbindung deshalb durch Eintröpfeln von Wasserstoffeisencyanür theils in überschüssiges essigsäures, theils schwefelsäures Kupferoxyd bereitet. Sie ist ein braunrothes Pulver, dessen theoretische Zusammensetzung folgende ist:

Kupfer	37,40 = Cu 46,85	} 70,51
Eisen	16,56 = Fe 23,66	
Cyan	40,04	
	<hr/> 100.	

Aber das lufttrockne Salz enthält chemisch gebundenes Wasser. Eine Partie wurde so lange über Schwefelsäure aufbewahrt, bis ihr Gewicht sich nicht mehr änderte. 0,48 des so getrockneten Salzes, an der Luft erhitzt, wurden blau, gaben Cyangas, und hinterliessen nach dem Glühen 0,245 eines Gemenges beider Oxyde = 51,04 Procent, welche = 39,06 ihrer metallischen Bestandtheile sind. Das Salz enthielt folglich:

		Berechnet:	
Kupfereisencyanür	72,39	1 At. 72,90 = 39,33	Cu und Fe
Wasser	27,61	7 - 27,10	
	<hr/> 100.	<hr/> 100.	

1) A. a. O. S. 50.

2) S. Berzelius Lehrbuch, 3te Aufl. IV. 558.

Es ist demnach $(2 \text{ Cu Cy} + \text{Fe Cy}) + 7 \text{ H}$.

Man kann es ohne Zersetzung von diesem Wassergehalt nicht befreien, denn schon bei etwa 150° ist es blau und entwickelt Cyan, später etwas Ammoniak.

Die Destillation wurde mit im Wasserbade getrockneten Proben unternommen, deren Wassergehalt jedoch verschieden war, wahrscheinlich weil nicht immer das Trocknen hinreichend lange fortgesetzt war. Deshalb schwankten auch die Mengen des Rückstandes in drei Versuchen zwischen 76,48 — 73,27 — 68,57 und 63,26 Proc.

Dieser Rückstand besitzt eine bräunlichschwarze Farbe; mit Chlorwasserstoffsäure erhitzt giebt er Blausäure, wird aber anscheinend wenig angegriffen; die Flüssigkeit ist farblos, wird aber nach einiger Zeit gelb. Salpetersäure löst ihn unter Abscheidung einer kohligen Masse auf.

I. 0,738 gaben, an der Luft verbrannt, und nachher noch mit Salpetersäure behandelt, 0,653 Oxyde = 88,48 Procent.

II. 0,553 lieferten 0,497 Oxyde = 89,87 Proc.

III. 0,527 waren = 0,485 derselben = 92,03 Proc.

IV. 0,434, mit Kupferoxyd und Sauerstoffgas verbrannt, gaben 0,246 Kohlensäure = 0,06709 Kohlenstoff = 15,46 Procent.

Das Mittel der Oxyde ist = 90,13, welche = 68,97 Metall sind, so dafs der Rückstand enthält:

Kupfer	47,80
Eisen	21,17
Kohlenstoff	15,57
Stickstoff (Verlust)	15,57
	<hr/> 100.

Diese Zahlenwerthe entsprechen 6 At. Kupfer, 3 At. Eisen, 10 At. Kohle und 9 At. Stickstoff (9 N), wonach die Zusammensetzung seyn müßte:

Kupfer	47,83
Eisen	21,18
Kohlenstoff	15,11
Stickstoff	15,88
	<hr/> 100.

Die Metalle darin bilden 90,18 Proc. Oxyde, was mit dem gefundenen Mittel genau übereinstimmt.

Da das Doppelcyanür auf 6 At. Kupfer und 3 At. Eisen 18 At. Kohlenstoff und 18 At. Stickstoff enthält, so sind $C^8 + N^9$, d. h. $4Cy + N$ entweichen.

Den Rückstand selbst mag man sich als $6(Cu + NC) + 3(Fe + NC) + C$, d. h. als Paracyankupfer, Paracyaneisen und Kohle vorstellen.

Es könnte viel einfacher erscheinen, anzunehmen, daß nicht allein vom Stickstoff, sondern auch vom Kohlenstoff gerade die Hälfte in dem Rückstand geblieben wäre. Dann müßte er, zwar weniger gut mit den Versuchen harmonirend, 48,57 Kupfer, 21,51 Eisen, 13,81 Kohlenstoff und 16,11 Stickstoff enthalten, und beim Verbrennen 91,57 Proc. Oxyde gegeben haben. Allein in Betracht dessen, daß bei der Zersetzung des Salzes die Gegenwart von Wasser nicht vermieden werden kann, ist es in hohem Grade wahrscheinlich, daß nur Cyangas entweichen würde, wenn die Verbindung wasserfrei wäre. Der Rückstand würde dann 2 At. Kupfer, 1 At. Eisen, 3 At. Kohlenstoff und 3 At. Stickstoff enthalten, d. h. er würde aus Kupfercyanür und Eisenparacyanür bestehen, $Cu C^2 N + Fe CN$.

Cyanzink.

Theoretische Zusammensetzung, wenn $Zn = 406,59$ ist:

Zink 55,57

Cyan 44,43 = C 20,5 N 23,93

100.

Es war aus essigsaurem Zinkoxyd durch Cyanwasserstoffsäure gefällt worden, und ist wasserfrei.

2,523 wurden in einer kleinen Retorte über der Lampe eine Stunde lang möglichst stark erhitzt. Sie gaben keine bemerkbaren flüchtigen Produkte, und die grauweiße Masse hatte nur $0,027 = 1,07$ Proc. an Gewicht verloren.

Es löste sich in diesem Zustande in Chlorwasserstoffsäure unter Entwicklung von Blausäure auf, und nur we-

nige braune Flocken schieden sich dabei ab. Das Cyanzink wird folglich durch schwache Glühhitze nicht verändert.

Es wurde deshalb in einem bedeckten Porzellantiegel, der in einem lutirten hessischen Schmelztiegel stand, im Windofen etwa eine Stunde geglüht. Dadurch war es in eine lockere schwarze Masse verwandelt, während der Tiegel aufserhalb mit Zinkoxyd beschlagen war.

I. 3,248 hinterliessen 2,675 Rückstand = 82,36 Proc.

II. 5,89 gaben 4,45 = 75,55 Proc.

III. 2,826 gaben 2,496 = 88,32 Proc.

In diesen Rückständen wurde nur der Gehalt an Zink und Kohlenstoff bestimmt.

I. a. 0,699 wurden mit Chlorwasserstoffsäure erhitzt, wobei sich weder Wasserstoffgas noch Blausäure entbanden. Nach dem Zusatz von Salpetersäure, wo eine lebhaftere Einwirkung stattfand, und nach längerem Erhitzen wurde die Flüssigkeit von dem schwarzen Rest abfiltrirt, und mit kohlensaurem Natron kochend gefällt. Sie gab mit Einschluss des wenigen beim Verbrennen jenes Restes erhaltenen an Zinkoxyd 0,487 = 0,39086 Zink. b. 0,264, mit Kupferoxyd und Sauerstoffgas verbrannt, gaben 0,208 Kohlenensäure = 0,05672 Kohlenstoff.

II. a. 1,302 gaben auf gleiche Art 0,846 Zinkoxyd = 0,679 Zink. b. 0,377 lieferten 0,331 Kohlenensäure = 0,09027 Kohlenstoff.

In 100 Th. also:

	I.	II.
Zink	55,92	52,15
Kohlenstoff	21,49	23,94
Stickstoff (Verlust)	22,59	23,91
	100.	100.

Es ist bemerkenswerth, dass das Cyanzink selbst ein halbstündiges Glühen im Windofen ohne Zersetzung ertragen kann, denn ich fand es zuweilen, wenn nicht sehr starkes Feuer gegeben war, nur grau, und in Chlorwasserstoffsäure unter Blausäureentwicklung auflöslich.

Cyannickel.

Es war ebenso wie das Zinksalz dargestellt worden.
Theoretische Zusammensetzung:

Nickel	53,21	
Cyan	46,79	= C 21,59 N 25,2
	<hr/>	
	100.	

Ich habe schon vor längerer Zeit gezeigt¹⁾, daß dieß Salz $1\frac{1}{2}$ At. Wasser enthält, = 19,54 Proc., was die vorliegenden Versuche bestätigen. 3,444 verloren nämlich bei 200° 0,703 = 20,41 Proc. Das wasserfreie Salz ist von gelber Farbe.

Erhitzt man das entwässerte Cyannickel in einer Retorte über der Lampe, so entweicht ein Gas von cyan- oder blausäureartigem Geruch, die Masse wird schwarz, und zeigt eine lebhafte und glänzende Feuererscheinung, wobei sie ihr Volum sehr vergrößert. Ein Theil wird dabei aus der Retorte herausgeschleudert, was nur im zweiten Versuche gesammelt wurde.

I. 2,839 gaben 1,92 Rückstand = 67,63 Proc.

II. 2,649 lieferten 1,878 = 70,78 Proc.

Die Bestimmung des Nickel- und Kohlenstoffgehalts führte zu folgenden Resultaten:

I. a. 0,504, an der Luft verbrannt, hinterließen 0,437 Nickeloxyd = 0,34396 Nickel. b. 0,377, mit Kupferoxyd und Sauerstoffgas verbrannt, gaben 0,363 Kohlensäure = 0,099 Kohlenstoff.

II. a. 0,457 hinterließen 0,387 Nickeloxyd, welche, in Wasserstoffgas reducirt, 0,3128 Nickel gaben. b. Aus 0,321 wurden 0,318 Kohlensäure = 0,0867 Kohlenstoff erhalten.

Dies macht für 100 Th.:

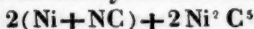
	I.	II.
Nickel	68,26	68,46
Kohlenstoff	26,26	27,02
Stickstoff (Verlust)	5,48	4,52
	<hr/>	<hr/>
	100.	100.

1) Poggend. Ann., Bd. 42, S. 115.

Die Bestandtheile kommen hier dem atomistischen Verhältniß von 6:12:2 nahe, da sie alsdann seyn würden:

Nickel	67,36	6 At.
Kohlenstoff	27,33	12 -
Stickstoff	4,31	2 - (1 Aeq.)
<hr/>		
	100.	

6 At. Cyannickel sind = $\text{Ni}^6 \text{C}^{12} \text{N}^2$,
 der Rückstand ist = $\text{Ni}^6 \text{C}^{12} \text{N}^2$,
 es ist folglich $\frac{5}{6}$ des Stickstoffs entwichen, und man kann diesen Rückstand als Paracyannickel und Kohlenstoffnickel



und letzteres vielleicht als ein Gemenge von Carburet und Kohle betrachten.

Da bei der im Augenblick des Feuerphänomens eintretenden heftigen Stickgasentwicklung ein Theil der Masse fortgeführt wird, so läßt sich ihre Menge, die immer zu gering ausfallen wird, nicht genau bestimmen, und wir können daher auch nicht hoffen, daß die nach der angenommenen Zusammensetzung des Rückstandes berechnete mit der gefundenen stimmen werde. Es sollen in der That 79 Proc. erhalten werden, während der Versuch höchstens etwa 71 gegeben hat.

Cyankobalt.

Es war gleichfalls aus essigsaurem Kobaltoxyd durch Cyanwasserstoffsäure gefällt worden. Ich habe darin früher schon 3 At. Wasser nachgewiesen¹⁾. Es ist nämlich die theoretische Zusammensetzung für Co Cy :

Kobalt	53,17
Cyan	46,83 = C 21,61 N 25,22
<hr/>	
	100.

3 At. Wasser sind = 32,71 Proc., während 32,28 gefunden wurden.

Wenn

1) Poggend. Ann., Bd. 42, S. 115.

Wenn man das Salz im Wasserbade austrocknet, so verliert es nur wenig am Gewicht, und nimmt dabei eine violette Farbe an. In diesem Zustande gab es beim Erhitzen bis 200° 14,6—15,9 Proc. Wasser ab, und wurde lebhaft blau. Es enthält dann aber noch Wasser, wie man theils beim Erhitzen sieht, theils aus der Menge des Rückstandes und seinem Kobaltgehalt leicht berechnen kann. Man findet dann, aus den sogleich anzuführenden Daten, daß es bei 200° noch 13,5—15,96 Proc. Wasser enthalten muß, so daß also bei jener Temperatur die Hälfte, $1\frac{1}{2}$ Atome, fortgegangen sind.

Bei der Destillation liefert das Cyankobalt, ausser dem Wasser, noch ein wenig Ammoniak und nach Blausäure riechendes brennbares Gas; später tritt eine eben so glänzende Feuererscheinung, wie beim Nickelsalze ein, der Rückstand ist schwarz, voluminös, und verändert sich dann nicht weiter.

I. 1,655 des bei 200° getrockneten Salzes gaben 1,052 Rückstand = 63,56 Proc.

II. 2,701 gaben 1,734 = 64,2 Proc.

Ich habe darin den Kobalt- und Kohlenstoffgehalt bestimmt.

I. 0,223, an der Luft verbrannt, hinterließen 0,211 schwarzes Kobaltoxyd. Durch Reduction in Wasserstoffgas fand sich darin 0,1585 Kobalt, so daß dies Oxyd $\text{Co}^{\circ}\text{O}^{\circ} = 4\text{Co} + \text{Co}$ war.

II. a) 0,462 lieferten eben so 0,428 Oxyd, worin nach I. 0,3215 Kobalt enthalten sind.

b) 0,37 gaben, mit Kupferoxyd und Sauerstoffgas verbrannt, 0,354 Kohlensäure = 0,0965 Kohlenstoff.

In 100 Theilen also:

	I.	II.
Kobalt	71,08	69,59
Kohlenstoff		26,09
Stickstoff (Verlust)		4,32
		<hr/> 100.

Dieser Rückstand scheint eben so zusammengesetzt, wie der vom Nickelsalze, denn $\text{Co}^6 + \text{C}^{12} + \text{N}$ geben:

Kobalt	67,30
Kohlenstoff	27,36
Stickstoff	5,34

100.

Danach muß seine Menge von 100 Th. $\text{CoCy} + 1\frac{1}{2}\text{H}$ = 63,55 Proc. seyn, was mit der gefundenen übereinstimmt.

Kupfercyanür.

Schon vor längerer Zeit habe ich nachgewiesen ¹⁾, daß das gelbe Kupfercyanid, so wie das grüne krystallisirte Cyanürcyanid sich bei 100° in weißes Kupfercyanür, CuCy , verwandeln, welches also die einzige Verbindung ist, deren Verhalten in höherer Temperatur man näher prüfen kann.

Erhitzt man getrocknetes Kupfercyanür in einem Destillationsapparate, so wird es braun, giebt, weil es sehr hygroskopisch ist, ein wenig Wasser, ferner etwas Gas, welches nach Blausäure und Cyan riecht, und schmilzt dann, wenn man die Hitze bis zum Glühen des Glasapparats steigert, zu einer braunen Flüssigkeit. Dabei verliert es jedoch nur unbedeutend am Gewicht, indem drei Proben 1,1 Proc., 0,99 Proc., und, bei einem nicht vollständig trocknen Material, 2,87 Proc. Verlust ergaben.

Das entwickelte Gas betrug von 2,73 Grm. 23 C.C. bei 16° und 761 Millim. Barom., = 21,7 C.C. bei 0°. In einem zweiten Versuche, wobei in die Meßröhre etwas Kalihydrat gebracht worden, waren aus 1,825 Grm. 12,5 C.C. bei 16° = 11,8 C.C. von 0° erhalten worden.

Es lieferten also 1,000 Grm. 7,95 C.C. Gas, wovon 1,48 von Kali absorbirt wurden.

Diese Mengen sind so unbedeutend, daß sie von keiner wesentlichen Zersetzung des Kupfercyanürs herzuleiten sind.

1) Poggendorff's Annalen, Bd. 42, S. 120.

Das geschmolzene Salz läßt sich von Neuem über der Lampe schmelzen und glühen, ohne am Gewicht oder sonst wie sich zu verändern. Zu Chlorwasserstoffsäure verhält es sich, wie das ungeschmolzene, indem nur wenige braune Flocken sich abscheiden. Gepulvert, und mit Cyankaliumauflösung erwärmt, löst es sich bis auf einen geringen Rückstand darin auf. Eben so verhält es sich zu Kalilauge, wobei sich natürlich Kupferoxydul abscheidet. Es enthält also vielleicht nur eine kleine Menge von Paracyankupfer.

Wenn man aber das so behandelte Kupfercyanür einer stärkeren Hitze aussetzt, als eine Weingeistlampe hervorbringen kann, so tritt eine sichtliche Veränderung ein. Als eine Portion des Salzes in einem bedeckten Porcellantiegel, welcher in einem lutirten hessischen Tiegel stand, der Hitze des Windofens länger als eine halbe Stunde ausgesetzt worden, so zeigte nach dem Erkalten der äußere Tiegel innerhalb einen braunschwarzen Beschlag, der kleinere war auf der Außenseite gleichfalls roth und schwarz, durch Cu und Cu gefärbt, und am Rande zeigte sich biegsames metallisches Kupfer unter der oxydirten Kruste. Was noch im Tiegel geblieben war, hatte ein poröses schwarzgraues Ansehen, und mit der Lupe ließen sich sehr kleine kupferrothe Partien darin wahrnehmen.

Zur Untersuchung wurde dieser Rückstand, nachdem die oxydirten Stellen entfernt worden, zerrieben und möglichst sorgfältig gemischt.

I. 2,409 Grm., mit mäßig starker Chlorwasserstoffsäure übergossen und digerirt, gaben eine reichliche Entwicklung von Blausäure, und einen leichten kohligen Rückstand nebst metallischem Kupfer. Das Ganze wurde filtrirt, und durch Säurezusatz die Abscheidung von Kupferchlorür vermieden. Die mittelst Salpetersäure oxydirte Flüssigkeit lieferte, mit Kali gefällt, 0,684 Kupferoxyd = 0,546 Kupfer = 22,67 Procent.

Das rückständige Metall wurde gleichfalls in Salpetersäure aufgelöst, und gab 1,403 Oxyd = 1,12 Metall = 46,49 Proc.

II. 1,762 wurden mit Kupferoxyd und Sauerstoffgas verbrannt, und gaben 0,679 Kohlensäure 0,18518 Kohlenstoff = 10,51 Proc.

100 Th. enthalten folglich:

Kupfer	69,16
Kohlenstoff	10,51

Nun enthält die Substanz, wie aus dem Vorigen sich ergibt, eine gewisse Menge unverändertes Cyanür, dessen Kupfer = 22,67 gefunden wurde. Berechnet man die dazu nöthigen Mengen C und N, so enthält der Rückstand:

Kupfer	22,67	} 31,98 Cu Cy.
Kohlenstoff	4,29	
Stickstoff	5,02	
Kupfer	46,49	} 68,02
Kohlenstoff	5,22	
Stickstoff als Verlust	16,31	

Ich halte es für sehr wahrscheinlich, daß diese 68,02 Paracyankupfer sind, und daß die Kohlenstoffbestimmung etwas zu niedrig ausgefallen ist, vor Allem aber, daß etwas Kupfer durch die eingedrungene Luft bei der Darstellung der Substanz oxydirt wurde, weshalb auch die Menge des Kupfers eigentlich geringer seyn sollte, und in dem Verlust auch Sauerstoff enthalten ist. Jene 46,49 Kupfer würden 8,8 Kohlenstoff + 10,3 Stickstoff erfordern.

Es muß sich also das Kupferparacyanür durch die Säure in seine beiden Bestandtheile zersetzt haben, welche für sich abgeschieden wurden.

Platincyänür.

Wenn man Kaliumplatincyänür mit salpetersaurem Quecksilberoxydul niederschlägt, so erhält man ein *hellblaues* Pulver, welches mit kaltem Wasser ausgelist werden kann, aber, mit Wasser gekocht, *weiß* wird, indem sich dann salpetersaures Quecksilberoxydul auflöst.

Döbereiner, welcher diese Beobachtungen gemacht ¹⁾, und die Eigenschaften beider Körper untersucht hat, nimmt

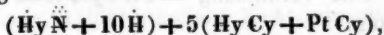
1) Poggendorff's Annalen, Bd. 37, S. 545.

in Folge dessen an, die weisse Substanz sey Quecksilberplatincyanür, und die blaue eine Verbindung desselben mit salpetersaurem Quecksilberoxydul. Ich habe versucht, diess auf analytischem Wege nachzuweisen.

Die blaue Substanz war über Schwefelsäure getrocknet worden. 2,243 wurden mit Wasser gekocht, bis die Farbe in weifs übergegangen war. Der Rest, auf ein gewogenes Filtrum gebracht, betrug nach dem Trocknen 1,874. Die Auflösung wurde mit Chlorwasserstoffsäure gefällt, und 0,251 Quecksilberchlorür = 0,2217 Oxydul erhalten. 100 Theile enthalten hiernach:

Quecksilberplatincyanür	83,55
Quecksilberoxydul	9,89
Salpetersäure und Wasser	6,56
	<hr/> 100.

Wenn man annimmt, dafs das salpetersaure Salz neutral ist, so mufs es 10 At. Wasser enthalten, und die blaue Verbindung ist dann:



	Berechnet.
Quecksilberplatincyanür	83,28
Quecksilberoxydul	9,88
Salpetersäure	2,56
Wasser	4,28
	<hr/> 100. ')

IX. Ueber ein neues Kaliumkupfercyanür; von C. Rammelsberg.

Schon bei meinen früheren Versuchen über die beiden Verbindungen von Kupfercyanür und Cyankalium ²⁾ erhielt

1) Atomgewicht des Quecksilbers = 1250,6.

2) Poggendorff's Annalen, Bd. 42, S. 120.

ich oft eine, dem Ansehen nach von ihnen verschiedene dritte als ein deutlich krystallinisches Pulver, jedoch nie hinreichend rein, um sie näher untersuchen zu können.

Dem Aeußeren nach damit übereinstimmend war ein Salz, welches durch Behandlung des über der Lampe geschmolzenen Kupfercyanürs mit Kalilauge erhalten wurde, ein weißes krystallinisches Pulver, in Wasser nicht ganz leicht auflöslich, durch Säuren unter Abscheidung von Kupfercyanür zersetzbar.

0,629 desselben wurden mit Schwefelsäure zersetzt, das Kupfer durch Schwefelwasserstoffgas, und in dem Filtrat das Kali bestimmt. Man erhielt 0,383 Kupferoxyd = 0,3057 Kupfer, und 0,213 schwefelsaures Kali = 0,115169 Kalium.

In 100 Theilen folglich:

Kalium	18,31	=	30,46	Cyankalium
Kupfer	48,61	=	68,57	Kupfercyanür
			<u>99,03.</u>	

Diefs ist eine Verbindung = $2K\text{Cy} + 3Cu\text{Cy}$, welche enthalten muß:

Kalium	19,68
Kupfer	47,68
Cyan	32,64
	<u>100.</u>

Es steht diels Salz folglich zwischen den beiden bereits bekannten Verbindungen.

X. *Neue Methode, die Magnesia von den Alkalien zu scheiden; von W. Heintz.*

Um die Talkerde von den Alkalien zu scheiden, sind bis jetzt nur zwei Methoden bekannt, welche beide auf die Unlöslichkeit der reinen Magnesia in Wasser sich gründen. Die ältere dieser beiden Methoden ist sehr umständlich, namentlich, wenn, wie in den meisten Fällen, ehe man zur Scheidung der Magnesia von den Alkalien schreitet, zuvor andere Basen ausgeschieden werden müssen, und wenn verschiedene Säuren in der Flüssigkeit enthalten sind. Man hat dann diese zunächst abzdampfen, den von etwa vorhandenen Ammoniaksalzen durch Erhitzen befreiten Rückstand mit Schwefelsäure zu versetzen und zu glühen. Die wieder aufgelöste Masse mufs dann mit essigsaurem Baryt gefällt und die Flüssigkeit vom Niederschlage getrennt werden. Die von Neuem zur Trockne gebrachte Masse mufs wiederum geglüht werden. Zieht man nun mit Wasser aus, so bleibt aufer Magnesia noch kohlen saure Baryterde ungelöst, welche erst wieder abgeschieden werden mufs, ehe jene bestimmt werden kann.

Nach der von Liebig ¹⁾ angegebenen Methode müssen die Basen gleichfalls durch Abdampfen und Glühen mit Schwefelsäure in schwefelsaure verwandelt werden. Aus der wieder gelösten Masse mufs man dann mit Schwefelbaryum oder Barytwasser die Magnesia niederschlagen, wobei jedoch auch schwefelsaurer Baryt niederschlägt, von welchem jene noch wieder geschieden werden mufs. Diese Methode ist schon viel bequemer, als die zuerst angeführte, und giebt auch namentlich nach den Versuchen von Fresenius ²⁾ hinreichend genaue Resultate.

1) Annalen der Chemie und Pharmacie, Bd. 11, S. 255,

2) Anleitung zur quantit. chemischen Analyse; von Fresenius. S. 446 und 479.

Noch bequemer aber möchte die im Folgenden angegebene Methode seyn:

Die Lösung der drei Basen wird mit Ammoniak im Ueberschuß, und wenn nicht schon Chlorverbindungen in derselben vorhanden seyn sollten, mit einigen Tropfen Salmiaklösung versetzt. Weshalb letztere hinzugefügt werden muß, werde ich weiter unten auseinandersetzen. Entsteht dadurch eine Trübung, so setzt man so lange Salmiaklösung hinzu bis dieselbe wieder verschwindet. Darauf fällt man die Magnesia durch phosphorsaures Ammoniak, wäscht den Niederschlag mit ammoniakhaltendem Wasser aus, trocknet, glüht und wägt ihn. Aus der in eine Schale abfiltrirten Flüssigkeit wird, nachdem sie durch Abdampfen möglichst von dem freien Ammoniak befreit worden ist, durch Zusatz von salpetersaurem oder essigsaurem Bleioxyd in der Kochhitze die Phosphorsäure gefällt. Nachdem man sich überzeugt hat, daß ein Ueberschuß des Bleisalzes hinzugefügt ist, setzt man mit Ammoniak versetztes kohlensaures Ammoniak zu der noch heißen Flüssigkeit und läßt sie einige Minuten stehen. Darauf filtrirt man, und bestimmt die Menge des im Filtrat enthaltenen Kali und Natron nach bekannten Methoden.

Daß die Magnesia als pyrophosphorsaure Magnesia genau bestimmt werden kann, hat schon Fresenius ¹⁾ bewiesen. Daß die Phosphorsäure durch ein Bleisalz nicht allein aus der neutralen, sondern auch aus der mit Essigsäure angesäuerten Lösung selbst bei Gegenwart von Ammoniaksalzen hinreichend vollständig gefällt werden kann, habe ich in meinem Aufsätze »Ueber die quantitative Bestimmung der Aschenbestandtheile« nachgewiesen ²⁾. Daß endlich das Bleioxyd aus seiner Lösung durch eine Mischung von Ammoniak und kohlensaurem Ammoniak vollständig gefällt werden kann, ist schon lange bekannt, und von Fresenius ³⁾ neuerdings durch Versuche dargethan worden.

1) Anleitung zur quantitat. chem. Analyse; von Fresenius, S. 466 u. 479.

2) Diese Annalen, Bd. 72, S. 133 u. ff.

3) Anleit. z. quant. chem. Analyse; von Fresenius, S. 469.

Nur eins bleibt noch nachzuweisen, daß nämlich das phosphorsaure Bleioxyd, welches bei Fällung der überschüssig zugesetzten Phosphorsäure durch ein Bleisalz nach obiger Methode erhalten wird, nicht durch Zusatz von Ammoniak auf die Weise zersetzt wird, daß etwas der Phosphorsäure in die Lösung wieder übergeht. Nach den Versuchen von Berzelius ¹⁾, welche ich auch in dem folgenden Aufsätze bestätigt habe, kann allerdings aus demjenigen Bleisalze der Phosphorsäure, welches auf ein Atom der Säure zwei Atome Bleioxyd enthält, durch Ammoniak Phosphorsäure ausgezogen werden. Dasjenige Salz aber, welches drei Atome Bleioxyd auf ein Atom der Säure enthält, wird durch Ammoniak gar nicht verändert. Fällt man nun ein phosphorsaures Salz durch salpetersaures oder essigsäures Bleioxyd, so könnte der Niederschlag noch leicht etwas desjenigen Salzes enthalten, welches bei der Digestion mit Ammoniak Phosphorsäure an die Lösung abgibt, wie dies aus dem nächstfolgenden Aufsätze zu entnehmen ist. Ist aber zugleich Chlor in der Flüssigkeit enthalten, so muß sich jedenfalls eine der beiden dort besprochenen Verbindungen des dreibasischen phosphorsauren Bleioxyds mit Chlorblei bilden, welche, eben weil sie nur das Salz von der Formel $\ddot{P}Pb^3$ enthalten, wenn sie mit Ammoniak digerirt werden, keine Phosphorsäure an die Flüssigkeit abgeben können. Dies ist der Grund, weshalb man bei der beschriebenen Methode für die Anwesenheit von Chlor in der Flüssigkeit Sorge tragen muß.

Um direct zu beweisen, daß auch das kohlensaure Ammoniak keinen Einfluss auf die Zusammensetzung des besprochenen Bleiniederschlags hat, fällte ich eine mit Salmiaklösung gemischte heiße Lösung von phosphorsaurem Natron mit salpetersaurem Bleioxyd, schlug das überschüssige Bleioxyd durch eine Mischung von Ammoniak und kohlensaurem Ammoniak nieder, und filtrirte die Flüssigkeit klar ab. Schwefelwasserstoff zeigte keine Spur Bleioxyd in derselben an. Nachdem sie stark eingedampft und das

1) *Annal. de chim. et de phys.*, II, p. 161.

dabei verflüchtigte Ammoniak ersetzt worden war, wurde etwas schwefelsaure Talkerde hinzugefügt. Es war keine Trübung zu bemerken. Erst nach 24 Stunden fanden sich am Boden und den Wänden des Gläschens wenige Krystalle von phosphorsaurer Ammoniak-Talkerde vor. Die Quantität derselben war so gering, daß sie nicht gewogen werden konnte. Eine so geringe Menge Phosphorsäure kann natürlich keinen Einfluß auf die Bestimmung der Alkalien haben. Doch ist zu bemerken, daß bei Gegenwart von Lithion diese Methode natürlich nicht brauchbar ist.

Indem ich mit dem Niederschreiben dieses Aufsatzes beschäftigt war, erhielt ich das erste und zweite Heft des 41. Bandes vom Journ. für pract. Chemie, in welchem sich ein Aufsatz von Erdmann über Aschenanalysen (S. 89) befindet. Dieser wendet bei denselben eine auf denselben Principien basirte Methode der Trennung der Magnesia von den Alkalien an. Da er aber einerseits nicht darauf aufmerksam macht, daß diese Methode in allen Fällen die bequemste ist, um die Talkerde von den Alkalien zu scheiden, andererseits aber die von ihm beschriebene Methode doch noch umständlicher ist, als die oben von mir angegebene, so habe ich nicht unterlassen wollen, dieselbe dennoch bekannt zu machen.

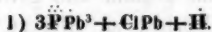
XI. *Ueber die Verbindungen des Bleioxyds mit der gewöhnlichen Phosphorsäure;*
von W. Heintz.

Unsere Kenntnisse über die Salze, welche die gewöhnliche Phosphorsäure mit dem Bleioxyde bildet, sind zuerst von Berzelius in seiner denkwürdigen Arbeit: Ueber die Zusammensetzung der Phosphorsäure und über ihre Verbindungen mit den salzfähigen Basen ¹⁾ begründet worden. Nach ihm erhält man dasjenige Salz derselben, welches 2 At.

1) *Ann. de chim. et de Phys.*, II, p. 151.

Bleioxyd auf ein Atom der Säure enthält, wenn eine heisse Auflösung von Chlorblei in eine Lösung von gewöhnlichem phosphorsauren Natron ($\ddot{\text{P}}\ddot{\text{Na}}^2 + \text{H}$) gegossen wird. Ein saures Salz entsteht dagegen, nach ihm, wenn eine heisse Chlorbleilösung durch eine Auflösung von saurem phosphorsauren Natron ($\ddot{\text{P}}\ddot{\text{Na}} + 2\text{H}$) niedergeschlagen wird. Endlich erhält man das Salz mit drei Atomen Bleioxyd ($\ddot{\text{P}}\ddot{\text{Pb}}^3$), wenn das zuerst angeführte Bleisalz mit Ammoniak digerirt wird. Dieselbe Verbindung erhält man auch, nach Mitscherlich's ¹⁾ Angabe, wenn gewöhnliches phosphorsaures Natron durch einen Ueberschufs von essigsaurem Bleioxyd gefällt und die Mischung gekocht wird.

Einige Beobachtungen, welche ich bei Gelegenheit meiner Arbeit »Ueber die quantitative Bestimmung der Aschenbestandtheile« ²⁾ machte, gaben mir die Ueberzeugung, dafs einige der hier aufgeführten Angaben nicht ganz richtig seyn können. Ich fand nämlich, dafs wenn phosphorsaures Bleioxyd aus einer Flüssigkeit gefällt wurde, welche zugleich eine Chlorverbindung enthielt, im erhaltenen Niederschlage, mochte er noch so lange ausgewaschen worden seyn, namentlich so lange bis in dem Waschwasser keine Spur von Chlor mehr nachgewiesen werden konnte, sich stets nicht unbeträchtliche Mengen von Chlor auffinden liefsen. Ich kam daher zu der Vermuthung, dieser Niederschlag möchte den natürlich vorkommenden Buntbleierzen analog zusammengesetzt seyn, das heifst der Formel ($3\ddot{\text{P}}\ddot{\text{Pb}}^3 + \text{ClPb}$) entsprechen. Die genauere Untersuchung jenes Niederschlags hat diese Vermuthung bestätigt; ich bin dadurch aber zugleich zur Auffindung einer anderen Verbindung von der Formel $2\ddot{\text{P}}\ddot{\text{Pb}}^3 + \text{ClPb}$ gelangt.



Man erhält diese Verbindung, wenn man eine kochend-heisse Lösung von Chlorblei in eine gleichfalls kochende Lösung von gewöhnlichem phosphorsauren Natron mit der

1) *Ann. de chim. et de phys.*, *XIX*, p. 368.

2) Diese Annalen, Bd. 72, S. 113.

Vorsorge, daß letzteres im Ueberschuß bleibt, schüttet, und das Ganze noch einige Zeit kocht. Man bringt den Niederschlag auf ein Filtrum und wäscht ihn mit kochendem Wasser vollständig aus. Diese Verbindung ist in Wasser unlöslich, löst sich auch schwer in concentrirter Salpetersäure auf, indem sie Veranlassung zur Bildung des von Berzelius entdeckten, in Salpetersäure schwer löslichen Doppelsalzes von salpetersaurem und phosphorsaurem Bleioxyd giebt. Dagegen in verdünnter Salpetersäure löst sie sich leicht auf. Wenn sie in einem Glasrohr geglüht wird, so verliert sie Wasser, und zuweilen auch geringe Mengen von Chlorblei, letzteres aber wahrscheinlich nur, wenn sie noch Spuren der anderen Verbindung des Chlorbleis und des phosphorsauren Bleioxyds enthält. Sie verändert dabei ihre Farbe nicht. Vor dem Löthrohr schmilzt sie, und die Perle derselben zeigt beim Erkalten die bekannten Erscheinungen des Krystallisirens und Erglühens. In der inneren Flamme desselben auf Kohle geglüht, giebt sie einen gelben Beschlag von Bleioxyd aus.

Die Methode der Analyse, welche ich bei Untersuchung dieser Verbindungen befolgte, war folgende; die bei 130° C. getrocknete Substanz wurde in einer Mischung von gleichen Theilen Salpetersäure und Wasser gelöst, und das in der Lösung enthaltene Chlor durch salpetersaures Silberoxyd auf die bekannte Weise abgeschieden und bestimmt. Ein anderer Theil derselben wurde gleichfalls in möglichst wenig verdünnter Salpetersäure gelöst, und aus der Lösung mittelst Schwefelsäure und Alkohol das Bleioxyd als schwefelsaures Salz vollständig gefällt. Der Niederschlag wurde mit einer Mischung von gleichen Theilen Alkohol und Wasser ausgewaschen, und bei den ersten Versuchen nach Verbrennung des Filtrums geglüht und gewogen. Da ich aber hiebei stets einen Verlust an Blei zu bemerken glaubte, da nämlich bei Verbrennung der Kohle des Filtrums stets weißer Nebel emporstiegen, so sammelte ich denselben bei den letzten Versuchen auf einem gewogenen Filtrum und trocknete ihn vor dem Wägen bei 110°. Ich erhielt auf

diese Weise stets 1 bis 2 Proc. mehr an Blei, als wenn ich das schwefelsaure Bleioxyd geglüht und das Filtrum verbrannt hatte, ein Beweis, dafs in der That bei Verbrennung des Filtrums eine geringe Menge jenes Bleisalzes reducirt worden war.

Die Phosphorsäure wurde einfach durch Fällung mittelst einer stark ammoniakalischen Lösung von schwefelsaurer Talkerde aus der von dem schwefelsauren Bleioxyd abfiltrirten Flüssigkeit abgeschieden, der erhaltene Niederschlag mit ammoniakhaltigem Wasser ausgewaschen, geglüht und gewogen.

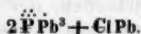
Auf diese Weise erhielt ich bei Untersuchung von stets wieder neu dargestellten Portionen dieses Salzes folgende Resultate:

I. 0,6685 Grm. gaben 0,164 Grm. phosphorsaure Talkerde. Diefs entspricht 0,1041 Grm. oder 15,57 Proc. Phosphorsäure. 0,794 Grm. desselben Salzes lieferten 0,0884 Grm. Chlorsilber, d. h. sie enthielten 0,0218 Grm. Chlor, oder in 100 Th. waren 2,75 Th. Chlor enthalten. Die Bleibestimmung war, weil das Filtrum verbrannt worden war, mit einem Verlust verknüpft gewesen. Ich erhielt nur 74,3 Proc. Blei.

II. 0,715 Grm. dieser Verbindung lieferten 0,174 Grm. phosphorsaure Talkerde oder 0,1102 Grm. Phosphorsäure. Diefs entspricht einem procentischen Gehalt von 15,41. — Aus 0,933 Grm. derselben erhielt ich 0,100 Grm. Chlorsilber. Sie enthielten also 0,0248 Grm. oder 2,64 Proc. Chlor. An Blei fand ich wieder nur 75,0 Proc.

III. 1,0175 Grm. einer neu dargestellten Portion dieser Verbindung lieferten 1,1355 Grm. nicht geglühten schwefelsauren Bleioxyds, welche 0,7754 Grm. Blei enthalten. Hieraus folgt ein Gehalt von 76,21 Proc. Blei. 0,7428 Grm. desselben Salzes gaben 0,082 Grm. Chlorsilber. Diefs entspricht 0,0202 Grm. oder 2,72 Proc. Chlor.

	I.	II.	III.	Berechnet	
Blei	74,30	75,00	76,21	75,80	10 Pb
Chlor	2,75	2,64	2,72	2,59	1 Cl
Phosphorsäure	15,57	15,41	15,41	15,68	3 $\ddot{\text{P}}$
Sauerstoff	} 7,38	6,95	5,66	5,27	9 O
Wasser				0,66	1 H
	100	100	100	100.	



Verfährt man so, daß man das phosphorsaure Natron in die Lösung des Chlorbleis gießt, indem man Sorge trägt, letzteres im Ueberschuß zu lassen, so erhält man eine andere Verbindung, welche sich jedoch im Aeußeren durchaus nicht von der zuerst angeführten unterscheidet. Um sie rein zu erhalten muß man sie mehrfach mit Wasser auskochen, und sie endlich noch auf dem Filtrum anhaltend mit heißem Wasser auswaschen.

Die so erhaltene Substanz verhält sich ganz, wie die vorige, unterscheidet sich nur dadurch, daß sie kein chemisch gebundenes Wasser enthält, und daß sie beim Erhitzen vor dem Schmelzen gelb wird, wobei sie viel Chlorblei ausgiebt, beim Erkalten aber ihre weiße Farbe wieder annimmt. Nach anhaltendem heftigen Glühen, und nachdem sie eine gewisse Menge Chlorblei abgegeben hat, verliert sie ihre Eigenschaft, in der Hitze gelb zu werden. Sie enthält aber dann noch viel Chlorblei, und ist daher offenbar in die zuerst angeführte Verbindung umgewandelt. Vor dem Löthrohr verhält sie sich wie die vorige.

Diese Verbindung gab bei der Analyse folgende Zahlen:

I. 0,9462 Grm. derselben lieferten 0,131 Grm. Chlorsilber und 0,221 Grm. phosphorsaure Magnesia. Diefs entspricht 0,0323 Grm. oder 3,41 Proc. Chlor und 0,140 Grm. oder 14,80 Proc. Phosphorsäure. An Blei ergab die Analyse nur einen Gehalt von 74,55 Proc., weil das gefällte schwefelsaure Bleioxyd auch in diesem Falle geglüht worden war. Auch der Chlorgehalt war bei dieser Ana-

lyse geringer ausgefallen, als bei den folgenden, weil nämlich die zur Analyse verwendete Substanz schwach geglüht worden war, wodurch Chlorblei in Form weißer Dämpfe allmählig ausgetrieben wird. Bei den folgenden Versuchen vermied ich daher eine zu hohe Temperatur, und trocknete die Substanz bei 130° C.

II. 0,797 Grm. einer neu dargestellten Portion dieser Verbindung lieferten 0,190 Grm. phosphorsaure Magnesia. Diefs entspricht 0,1203 Grm. Phosphorsäure oder 15,09 Proc. Da auch hier das schwefelsaure Bleioxyd geglüht worden war, so erhielt ich auch in diesem Falle zu wenig Blei, nämlich 74,76 Proc. Aus 0,6235 Grm. derselben Substanz schied ich 0,0229 Grm. oder 3,67 Proc. Chlor ab. Ich erhielt nämlich daraus 0,0927 Grm. Chlorsilber.

III. 0,5125 Grm. einer von Neuem hergestellten Quantität dieser Substanz gaben 0,1225 Grm. phosphorsaure Talkerde, d. h. 0,0776 Grm. oder 15,14 Proc. Phosphorsäure. Der gefundene Bleigehalt war wieder zu gering; er betrug 75,30 Proc. — 0,949 Grm. derselben Substanz lieferten 0,136 Grm. Chlorsilber, was 0,0336 Grm. oder 3,54 Proc. Chlor entspricht.

IV. Endlich gaben 0,8985 Grm. derselben von Neuem dargestellten Verbindung 1,010 Grm. bei 110° C. getrockneten schwefelsauren Bleioxyds. Diefs entspricht 0,6897 Grm. oder 76,76 Proc. Blei.

	I.	II.	III.	IV.	Berechnet.	
Blei	74,55	74,76	75,30	76,76	76,22	7 Pb
Chlor	3,41	3,67	3,54	3,61	3,72	1 Cl
Sauerstoff	7,24	6,48	6,02	4,52	5,05	6 O
Phosphorsäure	14,80	15,09	15,14	15,11	15,01	2 P
	100	100	100	100	100	

Die Phosphorsäure- und Chlormengen, welche unter IV. angegeben sind, sind die Mittelwerthe der Analysen II. u. III.

Nach der oben erwähnten Arbeit von Berzelius müßte das Bleisalz, welches bei Fällung des Chlorbleis durch gewöhnliches phosphorsaures Natron erhalten wird, eine Ver-

bindung von zwei Atomen Bleioxyd mit einem Atom Phosphorsäure seyn. Wäre dieß der Fall, so würde die von diesem Niederschlage abfiltrirte Flüssigkeit neutral reagiren müssen. Mitscherlich giebt dagegen in dem gleichfalls oben citirten Aufsätze, S. 363, schon an, daß, wenn die Chlorbleilösung in die des phosphorsauren Natrons geschüttet wird, ein basischeres Salz gebildet werde. Allein S. 359 desselben Aufsatzes behauptet er auch noch, daß wenn man umgekehrt die Lösung des phosphorsauren Salzes in die des Chlorbleis tropfenweise einbringt, ein Bleisalz mit zwei Atomen dieser Basis auf ein Atom der Säure erhalten werde. Dieß ist aber, wie aus den angeführten Analysen hervorgeht, nicht der Fall, und es folgt daraus, daß eben so die Angabe von Mitscherlich, daß nämlich die von diesem Niederschlage abfiltrirte Flüssigkeit neutral reagire, nicht richtig seyn kann. Der Versuch bestätigt diese Schlusssfolge vollkommen; jene Flüssigkeit röthet stets Lackmuspapier stärker, als es die reine Chlorbleilösung thut.

Die Neigung des phosphorsauren Bleioxyds sich mit Chlorblei zu verbinden, liefert den Grund, weshalb in dem in der Natur vorkommenden phosphorsauren Bleioxyd stets Chlor enthalten ist. Die Eigenschaft der beiden oben angeführten Verbindungen durch anhaltende Hitze in die Verbindung von der Form $3\ddot{P}Pb^3 + ClPb$ umgewandelt zu werden, erklärt zugleich, weshalb bis jetzt nur diese Verbindung als Mineral aufgefunden worden ist.

Da nun bei Anwendung von Chlorblei durch phosphorsaures Natron auf keine Weise ein Bleioxydsalz erhalten werden kann, welches auf ein Atom Säure zwei Atome Bleioxyd enthält, so versuchte ich eine andere Methode zur Herstellung dieser Verbindung aufzufinden. Aus essigsaurem Bleioxyd dieselbe zu erhalten, war nicht zu hoffen, da Mitscherlich nachgewiesen hat, daß, wenn dieses durch gewöhnliches phosphorsaures Natron zersetzt wird, die abfiltrirte Flüssigkeit freie Essigsäure enthält. Es blieb mir

mir nur das salpetersaure Bleioxyd übrig. Von diesem ist aber nach Berzelius nur schwer ein von Salpetersäure freies phosphorsaures Salz zu erhalten, und ich mußte mich daher zuerst bemühen, diese Schwierigkeit zu überwinden. Berzelius führt selbst schon in seinem Lehrbuche an, daß es leicht gelinge, wenn man die Lösung des salpetersauren Salzes in die des phosphorsauren gießt. Ich habe mich aber überzeugt, daß der Niederschlag, welcher erhalten wird, wenn die wässrigen Lösungen dieser Salze zusammengebracht werden, mag die Methode, sie zu mischen, seyn, welche sie wolle, stets frei von Salpetersäure ist. Die von Berzelius entdeckte Verbindung von phosphorsaurem und salpetersaurem Bleioxyd bildet sich nur bei Gegenwart von ziemlich concentrirter Salpetersäure, worin sie unlöslich ist. Es muß daher der Grund, weshalb Berzelius bei seiner Untersuchung der aus dem salpetersauren Bleioxyd erhaltenen phosphorsaurer Bleioxydsalze nicht constante Resultate gefunden hat, ein anderer seyn, als der, den er selbst angiebt, nämlich ein Gehalt derselben an Salpetersäure.

Zwar haben auch mir die Analysen der auf verschiedene Weise aus salpetersaurem Bleioxyd und gewöhnlichem phosphorsaurem Natron erhaltenen Bleioxydverbindungen keine übereinstimmenden Resultate gegeben. Die Zusammensetzung keines derselben stimmte mit einer einfachen Formel überein. Doch geht aus den Resultaten derselben deutlich hervor, daß jene Niederschläge stets Mischungen von zwei Salzen sind, von denen das eine aus einem Atom der Säure und drei Atomen der Basis, das andere aus einem Atom der Säure, zwei Atomen der Basis und einem Atom Wasser besteht, und daß um so mehr des ersteren Salzes im Niederschlage enthalten ist, ein je stärkerer Ueberschuß an phosphorsaurem Natron bei der Darstellung desselben angewendet wurde. Hierin also, und nicht in einem Salpetersäuregehalt, ist der Grund zu suchen, weshalb Berzelius bei seinen Analysen so verschiedene Resultate erhalten hat.

Die auf die angeführte Weise erhaltenen Niederschläge sind weiß, und zeigen durchaus keine Spur krystallinischer Gestaltung. Die Analyse derselben wurde anfänglich auf folgende Weise ausgeführt.

Die bei 110° bis 120° getrocknete Substanz wurde schwach geglüht, und durch den Gewichtsverlust ihr Wassergehalt bestimmt. Die geglühte Masse wurde in möglichst wenig etwas verdünnter Salpetersäure gelöst, und mittelst Schwefelsäure und Alkohol das Bleioxyd gefällt. Das niedergeschlagene schwefelsaure Bleioxyd wurde auf einem gewogenen Filtrum abfiltrirt, mit etwas verdünntem Alkohol ausgewaschen und bei 110° C. getrocknet und gewogen. Aus dem Filtrat wurde die Phosphorsäure durch Ammoniak und schwefelsaure Talkerde gefällt, und auf die bekannte Weise das Gewicht der phosphorsauren Magnesia bestimmt.

Nach dieser analytischen Methode erhielt ich, bei Anwendung ein und derselben Substanz, stets übereinstimmende Mengen Bleioxyd und Wasser; allein die Resultate der Phosphorsäurebestimmung variirten, und es war daher wahrscheinlich, daß der Verlust, welcher sich bei den Analysen herausstellte, auf Rechnung der dazu angewendeten Methode kommen müsse. Ich vermuthete daher, es möchte die durch Glühen des Bleisalzes veranlafste Bildung von Pyrophosphorsäure den Grund für jene Differenz abgeben. In der That habe ich schon in einem früheren Aufsatz gezeigt, daß diese Modification der Phosphorsäure durch Ammoniak und schwefelsaure Magnesia nicht vollständig gefällt wird ¹⁾.

Deshalb untersuchte ich bei den letzten drei Analysen eine besondere Probe der Substanz auf ihren Wassergehalt, eine andere, ohne sie vorher zu glühen, auf die Menge Phosphorsäure und Bleioxyd, welche sie enthält. Der Kürze wegen führe ich nur die Resultate der Analysen in Procenten berechnet an. Die ersten beiden Salze waren bei Gegenwart überschüssigen salpetersauren Bleioxyds, die letzten umgekehrt mit einem außerordentlich starken Ueberschuß von phosphorsaurem Natron dargestellt. Alle Niederschläge waren in der Kochhitze erhalten.

1) Diese Annalen, Bd. 72, S. 139.

	I.		II.		III.	
	Sauerstoff- gehalt.		Sauerstoff.		Sauerstoff.	
Bleioxyd	74,72	7,77	75,63	7,62	81,87	6,23
Wasser	2,71		2,47		0,40	
Phosphorsäure	22,57	12,65	21,90	12,27	17,73	9,93
	100		100		100	
	IV.		V.		VI.	
	Sauerstoff.		Sauerstoff		Sauerstoff.	
Bleioxyd	81,26	6,21	80,24	6,54	80,45	6,46
Wasser	0,43		0,89		0,78	
Phosphorsäure	18,11	10,15	18,97	10,63	18,95	10,62
	99,80		100,10		100,18.	

Bei genauerer Betrachtung der gefundenen Zahlen findet man, daß die Summe des Sauerstoffgehalts des Bleioxyds und des Wassers $\frac{3}{5}$ von dem Sauerstoffgehalt der Phosphorsäure beträgt, und es ist dadurch ohne Zweifel der schon oben angeführte Schluß, daß auf diese Weise nur Mischungen zweier verschiedener phosphorsauren Bleioxydsalze erhalten werden, hinreichend gerechtfertigt.

Um dasjenige dieser Salze, welches auf ein Atom der Säure zwei Atome Bleioxyd enthält, rein zu erhalten, fällte ich eine kochende Auflösung von salpetersaurem Bleioxyd durch reine Phosphorsäure. Es entstand ein schöner, glänzend weißer, krystallinischer Niederschlag von perlmutterähnlichem Glanze, der sehr leicht mit Wasser ausgewaschen werden konnte. Mit dem Mikroskope betrachtet, zeigte es sich, daß derselbe aus kleinen dünnen Krystallblättchen bestand, deren krystallographische Form jedoch nicht ermittelt werden konnte. Diese Verbindung bleibt, wenn sie schwach geglüht wird, vollkommen weiß, indem sich unter Wasserausgabe pyrophosphorsaures Bleioxyd bildet. Vor dem Löthrohr schmilzt sie, krystallisiert aber nicht so charakteristisch, wie die vorher angeführten Verbindungen, und erstarrt ohne Feuererscheinung beim Erkalten.

Bei der Analyse, welche eben so, wie die zuletzt an-

geführten, angestellt wurde, erhielt ich folgende Resultate:

I. 0,631 Grm. dieser Verbindung verloren beim Glühen 0,019 Grm., d. h. 3,01 Proc. Wasser, 0,6945 Grm. derselben Substanz lieferten 0,6947 Grm. schwefelsauren Bleioxyds und 0,2585 Grm. phosphorsaure Talkerde. Diefs entspricht 0,511 Grm. oder 73,58 Proc. Bleioxyd, und 0,1637 Grm. oder 23,57 Proc. Phosphorsäure.

II. 0,7225 Grm. einer neu hergestellten Portion dieses Salzes verloren in der Glühhitze 0,0215 Grm. Wasser, d. h. 2,98 Proc. — 0,9225 Grm. derselben lieferten 0,343 Grm. phosphorsaure Talkerde. Diefs entspricht 0,2172 Grm. oder 23,54 Proc. Phosphorsäure. Das schwefelsaure Bleioxyd war geglüht worden, weshalb nur 72,41 Proc. Bleioxyd gefunden wurden. Berechnet man es aus dem Verlust, so erhält man 73,48 Proc.

III. 1,419 Grm. einer anderen Portion dieser Verbindung lieferten 1,4165 Grm. schwefelsauren Bleioxyds und 0,532 Grm. phosphorsaure Talkerde. Diefs entspricht 1,042 Grm. oder 73,43 Proc. Bleioxyd und 0,3369 Grm. oder 23,74 Proc. Phosphorsäure.

	I.	II.	III.	Berechnet.	
Bleioxyd	73,58	73,48	73,43	73,51	2Pb
Phosphorsäure	23,57	23,54	23,74	23,52	P
Wasser	3,01	2,98	2,83	2,97	H
	100,16	100	100	100.	

Endlich bemühte ich mich, auch diejenige Verbindung der Phosphorsäure mit dem Bleioxyde rein zu erhalten, welche auf ein Atom derselben drei Atome der Basis enthält. Diesen Zweck erreichte ich leicht dadurch, daß ich die von Berzelius und Mitscherlich angegebenen Methoden befolgte. Durch Fällung von essigsaurem Bleioxyd mit einem Ueberschuß von phosphorsaurem Natron erhält man einen Niederschlag, der nicht reines dreibasisches Salz ist, son-

dern eine Mengung desselben mit dem Salze von der Form $\text{P}^{\text{b}}\text{Pb}^2 + \text{H}$, wie auch schon Mitscherlich anführt.

1,5225 Grm. dieses Salzes lieferten 0,0063 Grm. Wasser; 1,676 Grm. schwefelsaures Bleioxyd und 0,444 Grm. phosphorsaure Talkerde. Diefs entspricht 0,40 Proc. Wasser, 1,2329 Grm. oder 80,98 Proc. Bleioxyd, und 0,2812 Grm. oder 18,47 Proc. Phosphorsäure.

		Sauerstoffgehalt.
Bleioxyd	80,98	} 6,17
Wasser	0,41	
Phosphorsäure	18,47	10,35
	<u>99,86.</u>	

Wurde dagegen eine große Quantität essigsauren Bleioxyds mit einer zur vollständigen Fällung des Bleis nicht zureichenden Menge phosphorsauren Natrons versetzt, so fiel ein weißer, amorpher Niederschlag zu Boden, der, bei 130° C. getrocknet und darauf geglüht, kaum um eine bemerkbare Größe an Gewicht abnahm. Die geglühte Masse bestand aus dem Salze von der Formel $\text{P}^{\text{b}}\text{Pb}^2$.

0,609 Grm. der so erhaltenen Verbindung lieferten 0,687 Grm. schwefelsauren Bleioxyds. Die procentische Zusammensetzung derselben war daher:

	Gefunden.	Berechnet.	
Bleioxyd	82,99	82,42	3Pb
Phosphorsäure	17,01	17,58	1P
	<u>100</u>	<u>100.</u>	

Die durch anhaltende Digestion des $\text{P}^{\text{b}}\text{Pb}^2 + \text{H}$ mit Ammoniak erhaltene Verbindung verlor beim Glühen gleichfalls nur sehr wenig am Gewichte. Bei der Analyse des geglühten Salzes erhielt ich folgende Zahlen.

1,092 Grm. derselben gaben 1,228 Grm. schwefelsauren Bleioxyds. Diefs entspricht 0,9034 Grm. oder 82,73 Proc. Bleioxyd. Durch den Verlust, der 17,27 Proc. betrug, findet man den Gehalt derselben an Phosphorsäure.

0,9323 Grm. einer von Neuem dargestellten Portion dieses Salzes lieferten 1,0507 Grm. schwefelsauren Bleioxyds. Diefes entspricht 0,7729 Grm. oder 82,90 Proc. Bleioxyd. Der Gehalt des Salzes an Phosphorsäure betrug also 17,10 Proc.

	I.	II.	Berechnet.	
Bleioxyd	82,73	82,90	82,42	3Pb
Phosphorsäure	17,27	17,10	17,58	1P
	100	100	100.	

Diese Verbindung des Bleioxyds mit der Phosphorsäure wird in der Hitze vor dem Schmelzen gelb, beim Erkalten wieder weiß, und verhält sich vor dem Löthrohr, wie ihre Verbindungen mit dem Chlorblei, nur dafs dabei die Kohle nicht mit einem weissen Beschlag belegt wird.

Bei der Darstellung derjenigen Verbindungen der Phosphorsäure und des Bleioxyds, welche frei von Chlor sind, mufs man für die vollkommene Reinheit der dazu verwendeten Lösungen von Chlor Sorge tragen, denn sonst würde sich stets eine der zuerst erwähnten Chlor enthaltenden Verbindungen bilden.

Daher vermuthete ich auch, dafs die Verbindung, welche von Berzelius durch Fällen einer heifsen Chlorbleilösung mittelst einer Auflösung von saurem phosphorsaurem Natron dargestellt wurde, nicht frei von Chlor seyn möchte. Ein Versuch bestätigte diese Vermuthung vollkommen. Der Niederschlag, welcher durch Fällung einer heifsen Chlorbleilösung mittelst sauren phosphorsauren Natrons erhalten wird, läfst sich durch kochendes Wasser gut auswaschen, so dafs im Filtrat zuletzt keine Spur mehr von Chlor zu entdecken ist, und besitzt im feuchten Zustande die von Berzelius angegebene Eigenschaft, Lackmuspapier zu röthen. Seine Lösung in Salpetersäure giebt einen nicht unbedeutenden käsigen Niederschlag mit salpetersaurem Silberoxyd. Vor dem Löthrohr erhitzt, schmilzt er leicht zu einer Perle, die aber beim Erkalten weder kry-
stallisirt noch auch die bekannte Feuererscheinung bemer-

ken läßt. Beim Erhitzen vor dem Schmelzen wird er nicht wesentlich gelb gefärbt, und giebt dabei ein wenig Wasser aus. Die Analyse des bei 110° getrockneten Niederschlags hat folgende Zahlen ergeben:

1,0173 Grm. desselben lieferten 0,0715 Grm. Chlorsilber, 1,0787 Grm. schwefelsaures Bleioxyd und 0,3143 Grm. phosphorsaure Talkerde. Diefs entspricht 0,0176 Grm. oder 1,73 Proc. Chlor, 0,7366 Grm. oder 72,77 Proc. Blei und 0,1991 Grm. oder 19,56 Proc. Phosphorsäure. Seine Zusammensetzung war daher folgende:

Phosphorsäure	19,56
Chlor	1,73
Blei	72,41
Sauerstoff	} 6,39
Wasser	
	<hr/> 100,00.

Diese Zahlen entsprechen keiner einfachen Formel. Der auf die erwähnte Weise erhaltene Niederschlag scheint ein Gemenge der Verbindung von der Formel $2\ddot{\text{P}}\text{Pb}^3 + \text{ClPb}$ mit dem phosphorsauren Bleioxyde zu seyn, welches auf ein Atom der Säure zwei Atome der Basis und ein Atom Wasser enthält. Denn diejenige Menge der ersteren, welche 1,73 Proc. Chlor enthält, würde bestehen aus 6,98 Th. Phosphorsäure, 35,42 Th. Blei und 2,35 Th. Sauerstoff. Diefs abgezogen von den obigen Zahlen läßt als Rest 12,58 Th. Phosphorsäure 36,99 Th. Blei und 3,95 Th. Sauerstoff und Wasser. Diefs entspricht folgender procentischen Zusammensetzung dieses Restes:

	Gefunden.	Berechnet.	
Bleioxyd	74,45	73,51	$2\ddot{\text{P}}\text{b}$
Phosphorsäure	23,51	23,52	$1\ddot{\text{P}}$
Wasser	2,04	2,97	1H
	<hr/> 100	<hr/> 100.	

XII. Ueber die Einwirkung des Lichts auf Jodbleistärke; von C. F. Schönbein.

In der neuesten Zeit mit den Jodmetallen vielfach beschäftigt, habe ich Gelegenheit gehabt am Jodblei einige Beobachtungen zu machen, von welchen die folgende für Physiker und Chemiker von Interesse seyn dürfte. Vermengt man Stärkekleister von gewöhnlicher Dicke mit so viel (frisch aus Jodkalium und Bleisalpeter bereitetem) Jodblei, daß derselbe stark gelb gefärbt erscheint, und setzt man dieses Gemenge, ausgestrichen auf Papierstreifen, der Einwirkung des unmittelbaren Sonneulichts aus, so wird es unter solchen Umständen beinahe eben so schnell schwarzblau (in Folge von Jodausscheidung), als diese Streifen eine solche Färbung in einer Chlor- oder Ozonatmosphäre annehmen. Es bedarf in der That nur weniger Secunden, um den gelben Stärkekleister in schwarzblauen umzuändern. In der Dunkelheit bleibt derselbe unverändert, im zerstreuten Lichte geht er nach und nach aus gelb durch grün in schwarzblau über, und zwar, um so rascher, je größer die Intensität dieses Lichts ist. Da Jodbleikleister entschieden die empfindlichste Substanz für das Licht ist, welche wir kennen, so könnte vielleicht derselbe ein bequemes Mittel abgeben, um die verschiedene chemische Wirksamkeit der Lichtarten zu prüfen, aus welchen das weiße Sonnenlicht zusammengesetzt ist.

Basel, im November 1847.

XIII. Ueber die Bestimmung der Magnesia durch phosphorsaures Natron, und die der Phosphorsäure durch Magnesia; von R. Weber.

Die Magnesia kann aus ihren Auflösungen durch eine Auflösung von krystallisirten phosphorsauren Natron vollständig gefällt, und die Menge derselben genau dem Gewichte nach bestimmt werden; eine Methode, deren man sich schon seit längerer Zeit bedient. Die bei der Fällung zu beobachtende Vorsichtsmaßregel ist bekanntlich die, daß in der Flüssigkeit eine solche Menge eines ammoniakalischen Salzes enthalten seyn muß, daß durch Ammoniak keine Magnesia gefällt werde. Nach Hinzufügung des phosphorsauren Natrons darf der Niederschlag nicht sogleich filtrirt werden, doch ist ein zwölfstündiges oder selbst noch längeres Stehen nicht nöthig, wenn man nur den Niederschlag auf einer 40° bis 50° warmen Sandkapelle zwei Stunden lang stehen läßt; alle phosphorsaure Ammoniak-Magnesia hat sich dann vollständig aus der Flüssigkeit abgeschieden. Der Niederschlag darf nicht mit reinem Wasser ausgewaschen werden, da er in nicht unbeträchtlicher Menge darin löslich ist, sondern muß, wie Fresenius dies zuerst gezeigt hat, mit ammoniakalischem Wasser so lange ausgesüßt werden, bis ein Paar Tropfen der abfiltrirten Flüssigkeit, auf Platinblech verdampft, keine Spur eines Rückstandes hinterlassen. Es ist gleichgültig, ob man zum Aussüßen heißes oder kaltes ammoniakalisches Wasser anwendet; in beiden Fällen wird nichts vom Niederschlag aufgelöst. Bei Anwendung des heißen ammoniakhaltigen Wassers kommt man jedoch schneller zum Ziele. Die Resultate, die man hierbei erhält, sind sehr genau.

1,259 Grm. gegläute reine Magnesia wurden in Chlorwasserstoffsäure aufgelöst, die Lösung mit Ammoniak übersättigt und mit phosphorsaurem Natron versetzt. Der Niederschlag, nach zweistündigem Stehen auf einer ungefähr

50° warmen Sandkapelle, filtrirt, mit heißem ammoniakhaltigem Wasser ausgesüßt, getrocknet, geglüht und gewogen, gab: $3,444 \text{ Mg}^2 \text{ P} = 1,263 \text{ Mg}$.

Löst man den getrockneten und geglühten Niederschlag in Chlorwasserstoffsäure auf, und übersättigt die Flüssigkeit wieder mit Ammoniak, so erhält man nicht die ganze Menge der phosphorsauren Ammoniak-Magnesia wieder, selbst auch dann nicht, wenn der Niederschlag mehrere Tage lang gestanden hat. Filtrirt man denselben ab und setzt zur filtrirten Flüssigkeit phosphorsaures Natron, so erhält man aufs Neue wieder einen mehr oder minder großen Niederschlag. Eine Auflösung von schwefelsaurer Magnesia zur abfiltrirten Flüssigkeit gesetzt, bringt auch nach längerem Stehen keine Fällung hervor. Der dabei stattfindende Verlust beträgt, je nach den verschiedenen Umständen, 2 bis 8 Proc.

Um die Ursachen dieser sonderbaren Erscheinung kennen zu lernen, wurden folgende Versuche angestellt.

1,741 Grm. geglühte phosphorsaure Magnesia wurden in möglichst wenig Chlorwasserstoffsäure aufgelöst, und die klare Lösung durch Ammoniak übersättigt. Der Niederschlag nach längerem Stehen filtrirt, ausgesüßt, getrocknet, geglüht und gewogen, betrug: $1,615 \text{ Mg}^2 \text{ P} = 92,18 \text{ Proc.}$ der ursprünglichen Menge.

Die vom Niederschlag abfiltrirte Flüssigkeit, mit phosphorsauerm Natron versetzt, gab einen ziemlich starken Niederschlag.

Bei einem zweiten Versuche wurden 1,020 Grm. $\text{Mg}^2 \text{ P}$ in Chlorwasserstoffsäure aufgelöst, und mit einer außerordentlich großen, ungefähr der 50fachen, Menge festen Salmiaks, die vorher in Wasser aufgelöst worden war, versetzt, um zu sehen, ob bei Gegenwart einer großen Menge ammoniakalischen Salzes die Fällung durch Ammoniak vollständiger seyn würde. Das Gewicht des erhaltenen Niederschlags betrug: $0,980 \text{ Grm.} = 98,09 \text{ Proc.}$

Wird frisch gefällte, ausgesüßte und noch nasse phosphorsaure Ammoniak-Magnesia in Chlorwasserstoffsäure

aufgelöst und sogleich wieder durch Ammoniak gefällt, der Niederschlag nach mehrstündigem Stehen an einem warmen Orte abfiltrirt und mit Ammoniak ausgesüßt, so entsteht in der abfiltrirten Flüssigkeit durch phosphorsaures Natron nur eine ganz geringe Trübung. Wendet man aber hierzu getrocknete phosphorsaure Ammoniak-Magnesia an, so ist der in der abfiltrirten Flüssigkeit durch phosphorsaures Natron erzeugte Niederschlag schon viel bedeutender.

Setzt man zu der in Chlorwasserstoffsäure aufgelösten phosphorsauren Ammoniak-Magnesia kohlenaures Ammoniak, so entsteht nach langer Zeit erst ein Niederschlag, und zwar von ganz krystallinischer Beschaffenheit. Ist die Flüssigkeit heiss oder nur warm, so kommt er schneller als in der Kälte. Aber auch hierbei wird nicht die ganze Menge der phosphorsauren Ammoniak-Magnesia wieder gefällt. In der vom Niederschlag abfiltrirten Flüssigkeit entsteht durch phosphorsaures Natron wieder eine Fällung.

Um zu sehen, ob bei Gegenwart einer grossen Menge eines Natronsalzes die Fällung der phosphorsauren Ammoniak-Magnesia, nachdem dieselbe in Chlorwasserstoffsäure aufgelöst worden war, durch Ammoniak besser bewirkt werden konnte, wurden 1,345 Grm. $\text{Mg}^2 \text{P}^{\text{****}}$ aufgelöst, und mit der 50fachen Menge krystallisirten kohlenauren Natrons, die vorher durch Chlorwasserstoffsäure in Chlornatrium verwandelt worden war, versetzt und durch Ammoniak gefällt. Die hierbei wieder erhaltene Menge des Niederschlags betrug: 1,316 Grm. = 97,84 Proc. Die vom Niederschlag abfiltrirte Flüssigkeit mit phosphorsauerm Natron versetzt, gab im Anfange keine Trübung, nach einiger Zeit aber trat dieselbe ein, wurde nach und nach immer stärker und setzte sich zu einem nicht unbedeutenden Niederschlag ab.

Aus diesen Versuchen geht hervor, dafs es nicht möglich ist, weder die phosphorsaure Ammoniak-Magnesia, noch die geglühte pyrophosphorsaure Magnesia, wenn dieselben in Säuren aufgelöst worden sind, wieder durch Ammoniak vollständig zu fällen.

Man glaubte früher, dafs die phosphorsaure Ammoniak-

Magnesia nur unlöslich im überschüssig zugesetzten phosphorsäuren Alkali sey. Diefs ist jedoch nicht der Grund, warum die pyrophosphorsaure Magnesia sowohl, wie die phosphorsaure Ammoniak-Magnesia, wenn sie in Säuren aufgelöst worden sind, nicht wieder vollständig durch Ammoniak gefällt werden können. Die Ursache hiervon ist, daß die Pyrophosphorsäure, oder die Phosphorsäure in ihren Verbindungen mit 2 Atomen Base, nicht vollständig durch eine Auflösung von Magnesia gefällt werden kann, auch wenn Ammoniak und ammoniakalische Salze zugegen sind. ¹⁾ Nur bei sehr langem Stehen der Flüssigkeit und bei Gegenwart von Ammoniak nimmt die Pyrophosphorsäure das dritte Atom Base wieder auf, und bildet mit der Magnesia die ganz unlösliche Verbindung; doch gehören dazu mehrere Wochen.

Diese Thatsachen finden ihre Bestätigung durch die Bestimmungen der Phosphorsäure durch Magnesia in dem geglühten pyrophosphorsäuren und dem gewöhnlichen krystallisirten phosphorsäuren Natron.

3,007 Grm. geglühtes pyrophosphorsaures Natron wurden in Wasser aufgelöst, und in dieser Auflösung die Phosphorsäure durch ein Gemisch von schwefelsaurer Magnesia, Chlorammonium und Ammoniak gefällt. Nachdem der Niederschlag eine Nacht auf einer warmen Sandkapelle gestanden, wurde er filtrirt und ausgesüßt. Die abfiltrirte Flüssigkeit war vollkommen klar, die Lösung der schwefelsäuren Magnesia brachte in ihr auch nach langem Stehen in der Wärme keine Trübung hervor.

$3,007 \text{ Na}^2 \text{ P} = 2,533 \text{ Mg}^2 \text{ P} = 1,604 \text{ P}.$

Das pyrophosphorsaure Natron besteht in 100 Th. aus 46,64 Proc. Na und 53,36 Proc. P. Die Analyse gab:

- 1) Da diese Abhandlung schon geschrieben war, ehe die des Hrn. Dr. Heintz: *Ueber die quantitative Bestimmung der Aschenbestandtheile u. s. w.* in diesen Annalen, Bd. 71, S. 113, erschienen war, und dieser bei der Bestimmung der Phosphorsäure durch Magnesia zu denselben Resultaten gelangt ist, so verweise ich hier auf diese Abhandlung. S. daselbst, S. 140.

$$2,413 \text{ Mg}^2 \text{ P} = 95,26 \text{ Proc.}$$

$$1,549 \text{ P} = 51,51 \text{ Proc.}$$

Nachdem die vom Niederschlag abfiltrirte Flüssigkeit vier Tage gestanden, fing sie an sich zu trüben, was sich von Tag zu Tag vermehrte. Nach sechs bis sieben Tagen hatte sich ein Niederschlag abgesetzt, die darüber stehende Flüssigkeit war klar. Er wurde filtrirt und das Gewicht desselben bestimmt, es betrug $0,022 \text{ Mg}^2 \text{ P} = 0,86 \text{ Procent}$. Die vom Niederschlag abfiltrirte Flüssigkeit trübte sich nach mehreren Tagen aufs Neue wieder und setzte einen Niederschlag ab. Derselbe wiederum filtrirt und bestimmt, gab noch immer nicht die fehlende Menge der phosphorsauren Magnesia.

Bei einem zweiten Versuche wurden $1,091 \text{ Grm. Na}^2 \text{ P}$ in Wasser aufgelöst, die Auflösung mit Salmiak, schwefelsaurer Magnesia und Ammoniak versetzt, und der Niederschlag 24 Stunden stehen gelassen, ehe er filtrirt wurde

$$1,091 \text{ Na}^2 \text{ P} = \begin{cases} 0,919 \text{ Mg}^2 \text{ P} \\ 0,582 \text{ P} = 53,36 \text{ Proc.} \end{cases}$$

Das Gewicht des erhaltenen Niederschlags betrug:

$$0,867 \text{ Mg}^2 \text{ P} = 0,539 \text{ P}$$

$$94,34 \text{ Proc. Mg}^2 \text{ P} \text{ und } 49,40 \text{ Proc. P.}$$

In der vom Niederschlag abfiltrirten Flüssigkeit entstanden dieselben Erscheinungen wie beim vorhergehenden Versuche.

Diese beiden Beispiele beweisen hinreichend, daß es nicht möglich ist die Phosphorsäure in der Auflösung ihrer Verbindungen mit 2 Atomen Base mit Genauigkeit durch Magnesia zu bestimmen.

Um zu beweisen, daß die Phosphorsäure im krystallirten phosphorsauren Natron oder überhaupt in ihren Verbindungen mit 3 Atomen Base sehr genau durch Magnesia bestimmt werden könne, wurden zwei Quantitäten krystallisirtes phosphorsaures Natron ($2 \text{ Na P} + \text{H} + 24 \text{ H}$) abgewogen, in der einen der Wassergehalt bestimmt, und die andere in Wasser aufgelöst und durch Magnesia die Phosphorsäure gefällt.

Das zu diesem Versuche angewandte phosphorsaure Natron enthielt 62,16 Proc. Wasser. 3,712 krystallisirtes phosphorsaures Natron entsprechen also $1,404 \text{ Na}^2 \text{ P} = 0,749 \text{ P}$ oder $1,182 \text{ Mg}^2 \text{ P}$.

Es wurden erhalten:

$$1,188 \text{ Mg}^2 \text{ P} = 0,753 \text{ P} = 53,62 \text{ Proc. P.}$$

Um also die Phosphorsäure durch Magnesia zu fällen und zu bestimmen muß man sich vorher überzeugen, ob eine Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd in der Auflösung des phosphorsauren Salzes einen rein gelben Niederschlag erzeugt. Ist dieß nicht der Fall, sondern entsteht ein weißer Niederschlag, so muß das phosphorsaure Salz in die dreibasische Verbindung übergeführt werden. Dieß kann nach zweierlei Methoden geschehen. Entweder man schmilzt das geglühte phosphorsaure Salz mit der 4- bis 6fachen Menge kohlensauren Natrons, und dieß giebt die genauesten Resultate, oder man behandelt das Salz längere Zeit mit einer starken Säure in der Wärme, was aber nur zu annähernden Resultaten führt.

1,250 Grm. $\text{Na}^2 \text{ P}$ wurde mit so viel kohlensaurem Natron versetzt, daß die Masse beim Glühen vollständig geschmolzen war. Es ist hierzu ungefähr die 3- bis 4fache Menge von kohlensaurem Natron erforderlich. Die geschmolzene Masse in Wasser aufgelöst, die Auflösung mit Chlorwasserstoffsäure sauer gemacht, und die Flüssigkeit so lange erwärmt, bis alle Kohlensäure ausgetrieben war, wurde hierauf mit Ammoniak übersättigt und mit einer Auflösung von schwefelsaurer Magnesia versetzt.

$$1,250 \text{ Na}^2 \text{ P} = \begin{cases} 1,053 \text{ Mg}^2 \text{ P} \\ 0,667 \text{ P} = 53,36 \text{ Proc. P.} \end{cases}$$

Erhalten:

$$1,050 \text{ Mg}^2 \text{ P} = 99,71 \text{ Proc.}$$

$$0,665 \text{ P} = 53,20 \text{ Proc.}$$

Durch die Behandlung des pyrophosphorsauren Natrons mit einer Säure erhält man nicht so befriedigende Resultate, wie folgende Versuche zeigen.

1,538 Grm. $\text{Na}^2 \text{P}$ im geglühten Zustande in einem Kolben mit Chlorwasserstoffsäure übergossen und eine Stunde lang erhitzt, die Flüssigkeit hierauf mit Ammoniak übersättigt und mit Magnesialösung versetzt. Der Niederschlag wurde nach 16stündigem Stehen filtrirt.

$$1,538 \text{ Na}^2 \text{P} = \begin{cases} 1,295 \text{ Mg}^2 \text{P} \\ 0,821 \text{ P} = 53,36 \text{ Proc.} \end{cases}$$

Erhalten:

$$1,272 \text{ Mg}^2 \text{P} = 98,22 \text{ Proc.}$$

$$0,806 \text{ P} = 52,40 \text{ Proc.}$$

1,493 Grm. $\text{Na}^2 \text{P}$ im trocknen Zustande drei Stunden lang mit Salpetersäure von 1,434 spec. Gew. in einem Kolben erhitzt, und wie oben verfahren.

$$1,493 \text{ Na}^2 \text{P} = \begin{cases} 1,257 \text{ Mg}^2 \text{P} \\ 0,796 \text{ P} = 53,36 \text{ Proc.} \end{cases}$$

Erhalten:

$$1,234 \text{ Mg}^2 \text{P} = 98,17 \text{ Proc.}$$

$$0,782 \text{ P} = 52,37 \text{ Proc.}$$

Am besten von allen Säuren bewirkt die concentrirte Schwefelsäure die Umwandlung des pyrophosphorsauren Natrons in das dreibasische Salz.

1,672 Grm. $\text{Na}^2 \text{P}$ wurden in einer Platinschale mit concentrirter Schwefelsäure übergossen, und eine Stunde lang bei ganz gelinder Temperatur erhitzt. Nach dem Erkalten erstarrte die Masse zu einem Haufwerk von Krystallen von saurem schwefelsaurem Natron. Die Masse in heissem Wasser aufgelöst, die saure Flüssigkeit mit Ammoniak übersättigt, mit Magnesialösung versetzt und den Niederschlag nach längerem Stehen in der Wärme filtrirt, gab folgendes Resultat:

$$1,672 \text{ Na}^2 \text{P} = \begin{cases} 1,408 \text{ Mg}^2 \text{P} \\ 0,892 \text{ P} = 53,36 \text{ Proc. P.} \end{cases}$$

Erhalten:

1,400 $\text{Mg}^2 \text{P} = 99,43 \text{ Proc.}$ 0,887 $\text{P} = 53,07 \text{ Proc.}$

Diese Umwandlung der pyrophosphorsauren Salze in die dreibasischen Verbindungen vermittelt Schmelzen mit kohlensaurem Natron gelingt nur bei den pyrophosphorsauren Alkalien und denjenigen pyrophosphorsauren Metalloxyden, die durch Schmelzen mit kohlensaurem Natron vollständig zerlegt werden; sie gelingt aber nicht bei den Verbindungen der Phosphorsäure mit den alkalischen Erden, indem bei diesen nur eine theilweise Zerlegung durch das kohlensaure Alkali stattfindet. Am unvollständigsten ist die Zersetzung der phosphorsauren Kalkerde, etwas mehr wird die Strontianerde, noch mehr die Baryterde, und am besten die pyrophosphorsaure Magnesia zersetzt. Aus diesem Grunde können diese pyrophosphorsauren Erden, auch wenn sie mit einer grossen Menge kohlensauren Natrons geschmolzen und in einer Säure aufgelöst worden sind, nicht wieder vollständig durch Ammoniak gefällt werden, da nicht alle Phosphorsäure der Erde entzogen mit dem Natron die dreibasische Verbindung bilden kann.

0,995 Grm. $\text{Mg}^2 \text{P}$ wurden mit der sechsfachen Menge von kohlensaurem Natron (bei einer geringeren Quantität von kohlensauren Natron schmilzt die Masse nicht) gemengt und in einem Platintiegel eine halbe Stunde lang über der Lampe mit doppeltem Luftzuge geglüht. Das Natronsalz war geschmolzen, die Magnesia hatte sich am Boden des Tiegels ausgeschieden. Die Masse wurde mit Wasser aufgeweicht, in Chlorwasserstoffsäure aufgelöst, zur Vertreibung aller Kohlensäure die Flüssigkeit längere Zeit erwärmt und hierauf mit Ammoniak übersättigt. Der Niederschlag wurde nach 24stündigem Stehen filtrirt und ausgetüft, das Gewicht desselben betrug 0,955 $\text{Mg}^2 \text{P} = 95,98 \text{ Proc.}$

In der vom Niederschlag abfiltrirten Flüssigkeit brachte phosphorsaures Natron eine starke Trübung hervor, herührend von derjenigen Quantität pyrophosphorsaurer Mag-

nesia, welche beim Schmelzen mit kohlensaurem Natron nicht zerlegt, in der Auflösung in Chlorwasserstoffsäure als zweibasisches Salz enthalten war, und als solches durch Ammoniak nicht vollständig gefällt werden konnte. Bei einem zweiten, auf gleiche Weise angestellten Versuche gaben 0,956 Grm. $\text{Mg}^2 \text{P}$ nach der Fällung mit Ammoniak $0,937 \text{ Mg}^2 \text{P} = 98,01 \text{ Proc.}$

Heintz führt in der schon erwähnten Abhandlung an, daß die geglühte phosphorsaure Magnesia durch Schmelzen mit kohlensaurem Natron vollständig zerlegt und nach ihrer Auflösung in Säuren dann ganz wieder durch Ammoniak gefällt werden könne. Die beiden angeführten Versuche haben bewiesen, daß dies nicht der Fall ist, wenigstens beim Schmelzen über der Spirituslampe mit doppeltem Luftzuge, wovon ich mich auch in mehrfach anderen Fällen noch hinreichend überzeugt habe. Da Heintz bei einigen seiner Versuche anführt, er habe sich beim Schmelzen über der Spirituslampe eines Gebläses bedient, so schloß ich daraus, daß er dasselbe auch hierbei angewendet habe, und daß die leichtere Zersetzbarkeit der phosphorsauren Magnesia der Wirkung der höheren Temperatur zuzuschreiben ist.

Da ein Gemenge von kohlensaurem Natron und kohlensaurem Kali nach gleichen Atomgewichtsverhältnissen viel leichter schmelzbar ist als jedes der beiden Salze für sich allein, so wendete ich dieses Gemenge zur Zersetzung der phosphorsauren Magnesia an, und fand, nachdem die Masse in einer Säure aufgelöst und die Auflösung mit Ammoniak übersättigt worden war, daß hierdurch die ganze Menge der phosphorsauren Magnesia gefällt worden war, da in der vom Niederschlag abfiltrirten Flüssigkeit phosphorsaures Natron auch nicht die mindeste Trübung hervorbrachte. Ein Beweis also, daß hier die leichtere Schmelzbarkeit der Masse, dort die höhere Temperatur die vollständige Zersetzung des Salzes herbeigeführt haben mußte. Die phosphorsauren Verbindungen der Kalk-, Strontian- und Ba-

ryterde können jedoch hierdurch eben so wenig wie bei Anwendung eines kohlensauren Alkalis für sich allein vollständig zerlegt werden. Bei diesen kann zwar durch Behandlung des Salzes mit Schwefelsäure, und bei der Kalkerde durch Hinzufügung von Alkohol die Base sehr leicht und vollständig abgeschieden werden, um aber hierbei die ganze Menge der Phosphorsäure wieder zu erhalten, ist es nothwendig diese mit kohlensaurem Natron bis zur Trockne einzudampfen und zu schmelzen. Nach dem Auflösen der Salzmasse in einer Säure und Sättigen der Flüssigkeit mit Ammoniak kann die Phosphorsäure dann vollständig durch Magnesia wieder gefällt werden.

Eben so wenig kann die pyrophosphorsaure Magnesia ganz durch Ammoniak wieder gefällt werden, wenn dieselbe längere Zeit mit einer Säure erhitzt worden ist. Man erhält zwar bei der Reaction mit salpetersaurem Silberoxyd einen gelben Niederschlag, doch hat die Umwandlung in das dreibasische Salz nicht vollständig stattgefunden, wie folgende Versuche zeigen.

1,308 Grm. $\text{Mg}^2 \text{P}$ in einem Kolben mit Chlorwasserstoffsäure übergossen, zwei Stunden lang damit gekocht, die starke saure Flüssigkeit mit Ammoniak übersättigt und den Niederschlag nach 16stündigem Stehen filtrirt, gaben $1,291 \text{ Mg}^2 \text{P} = 98,70 \text{ Proc.}$

In der vom Niederschlag abfiltrirten Flüssigkeit brachte phosphorsaures Natron eine Trübung hervor.

1,220 Grm. $\text{Mg}^2 \text{P}$ auf gleiche Weise drei Stunden lang mit Salpetersäure von 1,434 spec. Gewicht gekocht, die Flüssigkeit mit Ammoniak übersättigt und der Niederschlag nach 16stündigem Stehen filtrirt, gaben: $1,192 \text{ Mg}^2 \text{P} = 97,70 \text{ Proc.}$ Phosphorsaures Natron erzeugte in der abfiltrirten Flüssigkeit eine Trübung.

Das beste Resultat lieferte die concentrirte Schwefelsäure, wie dieselbe dies auch beim pyrophosphorauen Natron gethan hatte. (S. O.)

1,822 Grm. $\text{Mg}^2 \text{P}$ in einer Platinschale zwei Stunden

lang mit concentrirter Schwefelsäure bei ganz gelinder Temperatur erhitzt, nach dem Erkalten die syrupartige Masse in Wasser aufgelöst, die Auflösung mit Ammoniak übersättigt und der Niederschlag nach 16stündigem Stehen filtrirt, gaben: $1,806 \text{ Mg}^2 \text{ P} = 99,12 \text{ Proc.}$ Phosphorsaures Natron brachte in der vom Niederschlag abfiltrirten Flüssigkeit nur eine ganz geringe Trübung hervor.

Hieraus geht hervor, dafs, wenn phosphorsaure Ammoniak-Magnesia aus einer Flüssigkeit abgeschieden und geglüht worden ist, und dieselbe aus irgend einer Ursache wieder aufgelöst und durch Ammoniak gefällt werden mufs, der einzige Weg, dieselbe Menge wieder zu erhalten, der ist, die geglühte pyrophosphorsaure Magnesia mit einem Gemenge von kohlensaurem Natron und kohlensaurem Kali zu schmelzen.

Ich mache noch auf den Unterschied der Niederschläge in ihren äufseren Eigenschaften aufmerksam, welchen das krystallisirte phosphorsaure und das pyrophosphorsaure Natron mit der Magnesia zeigen. Erstere sind körnig-krystallinisch, senken sich besonders beim Erwärmen bald, und die darüberstehende Flüssigkeit ist vollkommen klar, letztere sind flockig-voluminös, senken sich nur sehr langsam, und die darüberstehende Flüssigkeit bleibt beständig trübe. Die kleinsten Quantitäten Phosphorsäure in ihren dreibasischen Verbindungen werden, wenn die Flüssigkeit etwas erwärmt worden ist, beim Hinzufügen eines Magnesiasalzes bald sichtbar und vollständig gefällt. Der Niederschlag zeigt dabei die bekannte von Wollaston zuerst angegebene Eigenschaft, sich an den mit dem Glasstabe geriebenen Stellen des Glases abzusetzen. Mit den pyrophosphorsauren Salzen ist dies nicht der Fall, wenn dieselben in kleinen Mengen in einer Auflösung enthalten sind, und die Auflösung eines Magnesiasalzes hinzugesetzt wird. Stellt man hierüber vergleichende Versuche an, und setzt zu einigen Tropfen pyrophosphorsauren und gewöhnlichen krystallisirten phosphorsauren Natrons, bei gleichem Concentrationsgrade der Auflösungen, vieles Wasser, hierauf ein Gemisch von schwefelsaurer Mag-

nesia, Salniak und Ammoniak, und erwärmt die Flüssigkeiten, so wird man finden, daß im ersteren Falle die Flüssigkeit keine Veränderung erleidet, sie bleibt lange Zeit klar, während im anderen Falle sehr bald eine Trübung eintritt, und die ganze Menge der Phosphorsäure als unlösliche Magnesiaverbindung ausgeschieden wird. Erst nach langer Zeit erscheint in der Auflösung des pyrophosphorsauren Natrons eine ganz geringe Trübung, die aber viel unbedeutender ist, als die, welche in der Auflösung des krystallisirten phosphorsauren Natrons entstanden ist.

Die Eigenschaft der pyrophosphorsauren Magnesia, in Säuren aufgelöst, nicht vollkommen wieder durch Ammoniak gefällt werden zu können, zeigt jetzt nichts Auffallendes mehr, sonderbar ist es aber, daß die nicht geglühte phosphorsaure Ammoniak-Magnesia diese Eigenschaft auch besitzt, da bei der Auflösung derselben in Säuren beim Hinzukommen von Ammoniak alle Bedingungen zur Bildung des dreibasischen Salzes vorhanden sind. Die Ursache hiervon kann nur in folgendem Umstand liegen.

Das Bestreben der Phosphorsäure, dreibasische Verbindungen zu bilden, ist nicht sehr groß, und tritt nur unter gewissen Umständen hervor, nämlich wenn ein phosphorsaures Salz mit einem oder zwei Atomen Base mit einem Ueberschuß von kohlensaurem Alkali geschmolzen wird, oder auch, wenn die Phosphorsäure im isolirten Zustande sich befindet. Wird Phosphorsäure bei schwacher Rothglühhitze abgedampft, so verwandelt sie sich in Pyrophosphorsäure, läßt man diese lange Zeit mit Wasser in Berührung, so nimmt sie 1 Atom Wasser auf, und giebt dann mit salpetersaurem Silberoxyd einen gelben Niederschlag.

Bei einem im Wasser aufgelösten pyrophosphorsaurem Salze findet die Aufnahme des dritten Atoms Base entweder gar nicht oder nur höchst unvollständig statt. Man kann eine Auflösung des pyrophosphorsauren Natrons lange Zeit mit Wasser stehen lassen, damit kochen, ja selbst mit einer Auflösung von kohlensaurem Natron lange Zeit kochen und damit bis zur Trockne eindampfen, das Salz in

Wasser aufgelöst, hat sich nicht verändert, und giebt, nachdem durch Behandlung mit Salpetersäure in der Kälte das kohlensaure Natron zersetzt worden ist, mit salpetersaurem Silberoxyd einen rein weißen Niederschlag. Durch Behandlung des Salzes mit Säuren findet zwar, wie gezeigt worden ist, eine solche Veränderung statt, daß es mit salpetersaurem Silberoxyd einen gelben Niederschlag giebt, doch ist die Aufnahme des dritten Atoms Base durchaus nicht vollständig bewirkt worden, wie die Versuche über die quantitative Bestimmung der Phosphorsäure durch Magnesia gezeigt haben.

Wird phosphorsaure Ammoniak-Magnesia in Säuren aufgelöst, so nimmt die Säure das dritte Atom Base, das Ammoniak, welches nur mit loser Verwandtschaft gebunden ist, fort, dieses scheint aber nicht vollständig wieder durch 1 At. Wasser ersetzt zu werden, und in der Auflösung muß daher neben dreibasischer Phosphorsäure auch Pyrophosphorsäure enthalten seyn, da Ammoniak nicht die ganze Menge des Salzes wieder zu fällen im Stande ist, und phosphorsaures Natron in der vom Niederschlag abfiltrirten Flüssigkeit aufs Neue einen Niederschlag erzeugt. In der That läßt sich auch die Gegenwart der Pyrophosphorsäure, wenn die Auflösung der phosphorsauren Ammoniak-Magnesia in Salpetersäure geschehen ist, mit Bestimmtheit auf eine Art nachweisen, wie ich es weiter unten zeigen werde.

Man kann den Einwand machen, warum die so eben gegebene Erklärung der Zersetzung der phosphorsauren Ammoniak-Magnesia durch Säuren, nicht auch stattfindet, wenn das dreibasisch phosphorsaure Natron in Säuren aufgelöst wird, indem dabei ebenfalls durch Entziehung eines Atoms Base Pyrophosphorsäure sich bilden könne; dieß ist jedoch nicht der Fall. Ich glaube es findet hierbei eine andere Zersetzung des Salzes statt.

Wird dreibasisch phosphorsaures Natron in Chlorwasserstoffsäure oder in irgend einer anderen Säure aufgelöst, so werden hierbei höchst wahrscheinlich alle drei Atome Base durch die Säure fortgenommen, gleichzeitig treten

aber auch drei Atome Wasser an die Phosphorsäure; wird jetzt die Flüssigkeit mit Ammoniak gesättigt, so kann die Phosphorsäure vollständig durch Magnesia gefällt werden.

Die Ansicht, daß in der Auflösung der phosphorsauren Ammoniak-Magnesia in Säuren neben dreibasischer Phosphorsäure auch Pyrophosphorsäure enthalten sey, läßt sich durch die gewöhnlichen Versuche mit salpetersaurem Silberoxyd schwer beweisen, doch findet sie ihre Bestätigung, einestheils in der nicht vollständigen Fällbarkeit des Magnesiasalzes durch Ammoniak, und andernteils durch einen Versuch der für diese Ansicht als Hauptbeweisgrund dient, und gleichzeitig auch zeigt, daß die Pyrophosphorsäure, mit Säuren behandelt, zwar in die dreibasische Verbindung übergeht, aber daß dies nur auf unvollkommene Weise stattfindet.

Hat man nämlich phosphorsaure Ammoniak-Magnesia in Salpetersäure, sey es in der Kälte oder in der Wärme, aufgelöst, und setzt zur Auflösung salpetersaures Silberoxyd, so erhält man durch sehr vorsichtiges Sättigen der Flüssigkeit mit Ammoniak einen gelben Niederschlag von phosphorsaurem Silberoxyd. Wird dieser Versuch nicht mit ganz besonderer Vorsicht ausgeführt, so daß die Menge des Ammoniaks nur ganz unbedeutend mehr beträgt, als zur Erzeugung des gelben Niederschlags erforderlich ist, so sieht man denselben gar nicht entstehen, es erscheint dann gleich der weisse des Magnesiasalzes. Doch kann man den gelben Niederschlag immer mit Sicherheit erhalten, wenn man weniger Säure nimmt, als zur Auflösung der phosphorsauren Ammoniak-Magnesia nöthig ist, die klare Auflösung abgießt, und dann eine neutrale Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd zusetzt. Der gelbe Niederschlag entsteht dann bei der Neutralität beider Flüssigkeiten sogleich, ohne daß ein Zusatz von Ammoniak nöthig ist. Dieser gelbe Niederschlag ist zwar ein Beweis, daß in der Auflösung der phosphorsauren Ammoniak-Magnesia in einer Säure die dreibasische Phosphorsäure enthalten ist, stellt man jedoch diesen Versuch in anderer Weise an, so wird man sich überzeugen, daß die Auflösung nebenbei auch Pyrophosphorsäure enthält. Die damit verbundene Magnesia

wird daher durch Ammoniak nicht gefällt, und ist in der vom Niederschlag abfiltrirten Flüssigkeit enthalten. Sie kann mit Sicherheit auf folgende Weise erkannt werden.

Man löst phosphorsaure Ammoniak-Magnesia in Salpetersäure auf, schlägt dieselbe durch Ammoniak wieder nieder und filtrirt den Niederschlag nach längerem Stehen. Zu der abfiltrirten ammoniakalischen Flüssigkeit setzt man salpetersaures Silberoxyd, und neutralisirt hierauf die Flüssigkeit sehr vorsichtig mit Salpetersäure. Da die Menge der in dieser Flüssigkeit enthaltenen Pyrophosphorsäure nur sehr gering ist, so sieht man bei der Neutralisation mit Salpetersäure im Anfange fast gar nichts, bei einiger Aufmerksamkeit aber eine geringe weisse Trübung, die nach einiger Zeit weisse Flocken von pyrophosphorsaurem Silberoxyd zu Boden fallen läßt.

Die Umwandlung der geglühten pyrophosphorsauen Salze in die dreibasische Verbindung durch Säuren geschieht weit schwieriger, als dies der Fall ist, wenn phosphorsaure Ammoniak-Magnesia in einer Säure aufgelöst wird, wobei, wie schon erwähnt, die Säure sich mit dem Ammoniak verbindet, und die Auflösung neben dreibasischer Phosphorsäure nur eine sehr kleine Menge Pyrophosphorsäure enthält. Daher kommt es auch, daß wenn man geglühte pyrophosphorsaure Magnesia in Säuren auflöst und durch Ammoniak die Fällung wieder bewirken will, in der vom Niederschlag abfiltrirten Flüssigkeit durch phosphorsaures Natron ein weit stärkerer Niederschlag entsteht, als wenn nicht geglühte phosphorsaure Ammoniak-Magnesia aufgelöst worden ist. Man kann sich daher auch, wenn die Auflösung der pyrophosphorsauen Magnesia in Salpetersäure geschehen, mit Ammoniak wiederum gefällt und der Niederschlag abfiltrirt worden ist, in der filtrirten Flüssigkeit mit größerer Sicherheit von der Gegenwart der Pyrophosphorsäure überzeugen, wenn man in derselben die vorher angeführte Reaction mit salpetersauren Silberoxyd macht, da hier die Menge der Pyrophosphorsäure, welche der Umwandlung entgangen ist, weit bedeutender ist.

Fresenius in seiner Abhandlung über die Löslichkeits-

verhältnisse der basisch phosphorsauren Ammoniak-Magnesia führt an ¹⁾ dafs er beim Auflösen dieses Salzes in Salpetersäure und nachherigem Fällen durch Ammoniak beim Eindampfen der vom Niederschlag abfiltrirten Flüssigkeit einen Rückstand von 0,0015 Grm. bei 84,42 Grm. Flüssigkeit erhalten habe. Da ich bei allen meinen Versuchen die in Säuren aufgelöste phosphorsaure Ammoniak-Magnesia durch Ammoniak wieder zu fällen in der vom Niederschlage abfiltrirten Flüssigkeit durch phosphorsaures Natron einen bedeutend gröfseren Gehalt vom Doppelsalze abgeschieden habe, so kann der auferordenlich kleine Rückstand, den Fresenius dabei erhalten hat, nur von einer sehr kleinen Menge des zu diesem Versuche angewendeten Salzes herrühren. Selbst wenn ich dazu frisch gefällte phosphorsaure Ammoniak-Magnesia anwendete, wobei, wie ich anführte, noch die gröfste Menge wieder durch Ammoniak gefällt wird, so waren die dabei aufgelöst gebliebenen Mengen doch weit bedeutender als nach jener Angabe.

Fresenius hat ferner gefunden, dafs beim Fällen der phosphorsauren Ammoniak-Magnesia grofse Mengen ammoniakalischer Salze nachtheilig sind, indem in diesen das Doppelsalz etwas löslicher ist als in reinem Ammoniak. Ist Pyrophosphorsäure in der Auflösung, und diese soll durch ein Magnesiasalz gefällt werden, so findet gerade das Entgegengesetzte statt. Je gröfser die Menge des in der Auflösung enthaltenen ammoniakalischen Salzes ist, um so vollkommener ist auch die Ausscheidung des Doppelsalzes, wie die Versuche hierüber dies bewiesen haben.

Eine Analyse des krystallisirten phosphorsauren Natrons, wobei die Phosphorsäure durch Magnesia auf die Weise bestimmt wurde, dafs erst nach Bestimmung des Wassergehalts der geglühete Rückstand mit kohlensaurem Natron geschmolzen wurde, stimmt ganz mit der von Fresenius gefundenen Zusammensetzung überein.

Da das bei einem oben angeführten Versuche angewendete krystallisirte phosphorsaure Natron schon etwas ver-

1) Annalen der Chemie und Pharmacie, Bd. 55, 1. Heft.

wittert war, und einen geringeren Wassergehalt gegeben hatte, als es der Berechnung nach geben sollte, so wurde dasselbe hierbei noch einmal umkrystallisirt, und das in feinen Krystallnadeln erhaltene Salz zwischen Fließpapier und hierauf kurze Zeit an der Luft getrocknet.

4,113 Grm. des Salzes gaben:

Gefunden.		Berechnet ¹⁾ . Fresenius.	
2,579 Grm. Aq. = 62,70 Proc.		62,71 = 25 Aq.	62,67
0,820 - P = 19,96	-	19,90 = P	19,87
0,704 - Na = 17,34	-	17,39 = 2 Na	—

Das Natron ist aus dem Verluste bestimmt.

Es geht aus diesen Versuchen hervor, daß die Bestimmung der Magnesia durch Phosphorsäure durchaus mit keinen Schwierigkeiten verknüpft ist, da man hierbei in allen Fällen sich der Auflösung des krystallisirten phosphorsauren Natrons bedient. Weit vorsichtiger aber muß man bei der Bestimmung der Phosphorsäure durch Magnesia seyn. Es ist dieß von besonderer Wichtigkeit bei der Analyse der Pflanzenaschen, wo in dem chlorwasserstoffsäuren Auszuge der Kohle durch Ammoniak phosphorsaure Erden gefällt und zur weiteren Untersuchung diese in Säuren wieder aufgelöst werden müssen. Wird dabei die Phosphorsäure durch Magnesia bestimmt, so kann ein bedeutender Verlust derselben entstehen. In allen Fällen, wo phosphorsaure Erden abgeschieden worden sind, müssen daher dieselben zur genauen Bestimmung der Phosphorsäure mit einem Gemenge von kohlensaurem Natron und kohlensaurem Kali geschmolzen werden. Es wird zwar bei Gegenwart von phosphorsaurer Kalkerde diese nicht vollständig durch das Schmelzen zerlegt, doch kann dann diese durch nachherige Behandlung mit Schwefelsäure und Alkohol leicht zerlegt werden. Die in der abfiltrirten alkoholischen Flüssigkeit enthaltene Phosphorsäure muß jedoch gleichfalls mit kohlensaurem Natron zur Trockne eingedampft und damit

1) Natrium = 289,729, Phosphor P = 392,041.

geschmolzen werden. Nur auf diesem freilich etwas weitläufigem Wege kann man die in der Substanz enthaltene Phosphorsäure mit Genauigkeit durch Magnesia abscheiden.

XIV. *Nickeloxydhydrat, ein neues Mineral.*

Dies Mineral findet sich als Krusten von smaragdgrüner Farbe, seltner als Stalactiten und stängliche Massen auf der Oberfläche des Chromeisensteins von Texas, Grafschaft Lancaster, Pennsylvanien, und ist unter der Benennung *grünes Chromoxyd* im vorigen Jahre unter die amerikanischen Mineralogen verbreitet worden. Nach der Untersuchung des Prof. B. Silliman jun., ist es jedoch Nickeloxydhydrat, und zwar Ni H^2 , während das künstliche $= \text{Ni H}$. Es ist oft mit Carbonat von Kalk und Talkerde überzogen, läßt sich aber leicht vom Chromeisenstein trennen. Für sich ist es ganz durchsichtig, von höchst lebhafter smaragdgrüner Farbe, starkem Glasglanz, unebenem, schuppigem Bruch, dem spec. Gew. 3,0523 und der Härte 3,0 bis 3,25, etwas über Kalkspath; ist sehr spröde, leicht zerreiblich und ein gelbgrünes Pulver liefernd. Erhitzt verliert es etwas über 212° F. , unter Aushauchung eines empyreumatischen Geruchs, neutral reagirendes Wasser (38,50 Proc.) und wird schwärzlich. Mit Borax fließt es leicht zu einer durchsichtigen Perle, von dunkelgelber oder röthlicher Farbe in der Hitze und fast gänzlicher Farblosigkeit in der Kälte, enthält also kein Chrom. In der reducirenden Flamme wird es mit Borax grau und opak, von fein vertheiltem metallischem Nickel, das, ausgewaschen aus der erkalteten Perle, dem Magnete folgt. Es löst sich vollkommen in Salzsäure (abgerechnet einige Flitterchen von Chromeisenstein) und die Lösung wird nicht von Schwefelwasserstoff getrübt, läßt auch kein Chrom entdecken. (Sillim. Journ., Ser. II, Vol. III.)

XV. *Ueber einige Punkte aus dem Gebiete der polymeren Isomorphie, welche von den HH. Naumann, Haidinger, Blum und Rammeisberg in Frage gestellt worden sind; von Th. Scheerer in Freiberg.*

Wohl selten wird eine neue Lehre, wenn sie sich nicht auf rein mathematische Basis stützt, in so vollkommener Art entworfen, daß sie keiner Modificationen bedürftig wäre. Jede solche Theorie ist vielmehr nur als Vorschlagsmeinung zu betrachten, die der Mitwirkung Anderer eine Prüfung anheimstellt, zu welcher es dem Blicke des Autors an Vielseitigkeit gebricht. Ist die Theorie eine in ihren Grundzügen wahre, so wird sie sich durch jede rationelle Kritik nur noch mehr befestigen, und jeder gegen sie gerichtete Einwurf wird ihr nur Gelegenheit geben, eine neue Seite ihres wohlgeordneten inneren Getriebes zu enthüllen. Eben so werthvoll wie der Beifall, welcher der hier in Rede stehenden Lehre von sehr gewichtigen Stimmen zu Theil geworden ist, waren mir daher die Bedenken, welche einige ausgezeichnete Forscher dagegen aufgestellt haben. Ich wurde hierdurch zur schärferen Fixirung einiger Punkte geführt, welche wesentliche Momente in meiner Theorie bilden, und wage zu hoffen, daß es mir auf solche Weise gelungen sey, jene Bedenken zu heben.

In einer Reihe von Abhandlungen (diese Ann., Bd. 68, S. 319; Bd. 70, S. 411 und 545; Bd. 71, S. 285 und 445; v. Leonhard und Bronn's Jahrb. 1846, S. 798) habe ich hauptsächlich folgende Thesen zu beweisen gesucht:

- 1) Daß der Aspasolith als ein Cordierit zu betrachten sey, in welchem ein Theil der Talkerde durch Wasser polymer-isomorph ersetzt ist, nämlich so, daß 1 Atom Mg durch 3 Atome H — bezeichnet mit (H) — vertreten wird.

- 2) Dafs der Serpentin als ein Olivin gelten könne, in welchem auf gleiche Weise ein Theil der Talkerde durch Wasser erstattet ist.
- 3) Dafs es eine sehr grofse Anzahl anderer Mineralien gebe, in denen das Wasser als eine mit Mg, Fe, Mn u. s. w. polymer-isomorphe Base auftritt. (Die Formeln von mehr als 130 hierher gehörigen Mineralien wurden entwickelt.)
- 4) Dafs Aspasiolith, Serpentin, Fahlunit, Praseolith, die Glimmer, Chlorite, der krystallisirte Talk, überhaupt alle von den betreffenden Mineralien als accessorische Gemengtheile des *Urgebirges* vorkommenden Species, ihren Gehalt an Wasser gleich bei ihrer Entstehung, also in der *Urzeit*, aufnahmen.
- 5) Dafs es aber auch viele andere wasserhaltige Mineralien giebt, wie z. B. Neolith, welche ganz *neuer Entstehung* sind.
- 6) Dafs sich die Ansicht v. Bonsdorffs, dafs 2Si in gewissen Fällen durch 3Al isomorph ersetzt werden, durch neuere Analysen von Amphibolen, Augiten und einigen anderen Mineralien als eine begründete herstelle.

Ich werde jetzt diese sechs Thesen der Reihe nach durchgehen und dabei sowohl die betreffenden Einwürfe der genannten Forscher zu beseitigen, als auch mich über einige Punkte näher zu erklären suchen.

Zur Thesis 1.

Im 40. Bande von Erdmann und Marchand's Journal (Heft 1, S. 1) hat mein hochverehrter Freund Naumann, unter Anerkennung vieler der für die Annahme der polymeren Isomorphie sprechenden Thatsachen, die quantitative Seite derselben zu berichtigen gesucht, indem er gezeigt hat, dafs man, beim Aspasiolith wenigstens, nicht gerade zu der Annahme genöthigt sey, dafs *drei* Atome Wasser ein Atom Talkerde ersetzen, sondern dafs eine gröfsere Wassermenge — 4 oder 5 Atome — hierin der Wahrheit

noch näher komme. Naumann ging in seiner Betrachtungsweise von dem sich aus meiner Analyse des Aspasiolith ergebenden Sauerstoffverhältnisse aus, nämlich:

Si. Al. R. H.

26,18 : 15,12 : 3,63 : 5,98,

welche Proportion unter der Voraussetzung stattfindet, daß sämtliches Eisen im Aspasiolith als Oxydul (2,46 Proc.) vorkomme. Dividirt man nun den Sauerstoff des Wassers durch 3 und addirt den erhaltenen Quotienten zum Sauerstoff von R, so ergibt sich:

Si. Al. R.

26,18 : 15,12 : 5,62.

Die von mir für den Aspasiolith aufgestellte Formel, welche, wenn man (R) gegen R vertauscht, zugleich für den Cordierit gilt:

$(R)^3 Si^2 + 3 Al Si,$

verlangt aber, daß der Sauerstoff von (R) sich zu dem von Al verhalte wie 1 : 3. Die Analyse sollte also, meint Naumann, wenn wirklich drei Atome Wasser ein Atom Talkerde ersetzen, für (R) eigentlich nur $\frac{15,12}{3} = 5,04$

Sauerstoff ergeben haben, während doch 5,62 gefunden wurde. Nimmt man dagegen an, daß 1 Mg durch 4 H ersetzt werde, so erhält man den Sauerstoff von (R) $= \frac{5,98}{4} + 3,63 = 5,13$;

und bei der Annahme von $5H = 1Mg$ ergibt sich dieser Sauerstoff = 4,83. Beide letztere Resultate, sowohl 5,13 als 4,83, kommen der erfordernten Zahl 5,04 näher, als das zufolge meiner Annahme $3H = 1Mg$, berechnete Resultat; denn die Differenzen in den entsprechenden Fällen betragen +0,58, +0,09 und +0,21.

So richtig diese Betrachtungsweise erscheinen mag, enthält dieselbe dennoch einen Punkt, welchen ich nicht billigen kann; nämlich den, daß Naumann von dem Sauer-

stoffgehalt der Thonerde als einer *durchaus feststehenden Zahl ausgeht*. Die Analyse wasserhaltiger Silicate, welche größere Mengen Thonerde, Talkerde und Eisen (Oxyd oder Oxydul) enthalten, ist mit großen Schwierigkeiten verknüpft; namentlich aber ist es mit Hülfe der uns bis jetzt zu Gebote stehenden Methoden, selbst bei der größten Sorgfalt, nicht möglich Thonerde und Talkerde vollkommen scharf von einander zu trennen. Bei einer jeden solchen Analyse wird also sowohl die gefundene Menge der Thonerde als die der Talkerde mit kleinen Fehlern behaftet seyn, welche *relativ* dadurch noch vergrößert werden, daß sie sich bei dem einen dieser Bestandtheile *positiv*, bei dem anderen *negativ* geltend machen. Außerdem ist es ganz ungewiß — und bei einer so kleinen Menge äußerst schwierig zu entscheiden — ob alles Eisen im Aspasolith als Oxydul auftrete, was ebenfalls zur Unsicherheit in Bezug auf den Sauerstoffgehalt von $\ddot{\text{Al}}$, oder vielmehr von $\ddot{\text{R}}$, beitragen muß. Beim Cordierit habe ich gezeigt, daß in ihm sehr wahrscheinlich sämtliches Eisen als Oxyd (mit 0,38 Sauerstoff) vorkomme, und erlaubte mir daher die Annahme, daß der Aspasolith ebenfalls eine solche geringe Quantität Eisenoxyd enthalte.

Bei der Voraussetzung, daß im Aspasolith und Cordierit sämtliches Eisen als Oxydul auftrete, ergeben sich folgende Sauerstoffverhältnisse für diese Mineralien:

	$\ddot{\text{Si}}$	$\ddot{\text{Al}}$	$\ddot{\text{R}}$	$\ddot{\text{H}}$	
Aspasolith	26,18	: 15,12	: 3,63	: 5,98	} (1)
Cordierit	26,20	: 15,26	: 5,48		

während sich diese Verhältnisse, bei Annahme jener so eben gedachten kleinen Menge $\ddot{\text{Fe}}$, umgestalten zu:

Aspasolith	26,16	: 15,52	: 3,38	: 5,98	} (2)
Cordierit	26,20	: 15,64	: 5,26		

Welcher dieser beiden Annahmen man sich zuwenden will, ist für unseren Zweck ziemlich gleichgültig; nur darf man, aus den eben angeführten Gründen, keinem dieser Sauer-

stoffverhältnisse eine *mathematische* Genauigkeit zuschreiben, am wenigsten aber von dem Verhältnisse $\ddot{R} : \ddot{R}$ oder (\ddot{R}) verlangen, daß es der stöchiometrischen Formel mit vollkommenster Schärfe entspreche. Bei der Ermittlung der Anzahl Wasseratome, welche 1 Atom Talkerde ersetzen, kann daher der von Naumann eingeschlagene Weg — Fixirung der Analyse des Aspasiolith und Vergleichung derselben mit der Formel des Cordierit — zu keinem richtigen Resultate führen, sondern in dieser Hinsicht ist es durchaus vorzuziehen, die Analyse des Aspasiolith unmittelbar mit der des Cordierit zu vergleichen. Beide Analysen sind zwar mit kleinen Fehlern behaftet: *aber mit ganz analogen und annähernd gleich großen*; denn beide Mineralien wurden, mit möglichster Sorgfalt, *auf ganz gleichem Wege analysirt*, so daß die Mangelhaftigkeit der analytischen Methode nur auf das *absolute*, nicht aber auf das *relative* Resultat einwirken konnte. Zur gedachten unmittelbaren Vergleichung können wir von den eben angeführten Sauerstoffproportionen, (1) und (2), sowohl die erste als die zweite wählen. Die Sauerstoffmengen der Kieselerde in beiden Mineralien (26,18 und 26,20), so wie die der Thonerde (15,12 und 15,26) sind einander so nahe gleich, daß sie unter den hier obwaltenden Umständen für identisch gelten können. Es wird sich also nun darum handeln, daß auch die Sauerstoffmengen von (\ddot{R}) und \ddot{R} einander möglichst gleich werden, mit anderen Worten also, daß der Sauerstoff von (\ddot{R}) möglichst nahe $= 5,48$ wird. Bezeichnen wir die Anzahl Wasseratome, welche dazu gehört 1 At. Talkerde zu vertreten, mit x , so erhalten wir die Gleichung:

$$3,63 + \frac{5,98}{x} = 5,48,$$

woraus sich ergibt:

$$x = 3,23.$$

Auf gleiche Weise erhalten wir bei Benutzung der Sauerstoffproportionen (2):

$$3,38 + \frac{5,98}{x} = 5,26$$

$$x = 3,18.$$

In beiden Fällen ergibt sich also mit einer Schärfe, wie sie unter den erwähnten Umständen kaum größer zu verlangen ist, daß drei Atome Wasser ein Atom Talkerde ersetzen, ein Resultat, welches, wie Neumann einräumt, theils in den stöchiometrischen, theils in den morphologischen Verhältnissen vieler anderer hierher gehöriger Mineralien vielfache Stützen findet. Dennoch aber bildet, wie sich Naumann sehr treffend ausdrückt, der Aspasolith einen der Grundsteine der polymeren Isomorphie, und es muß daher von Interesse seyn, gerade aus ihm das betreffende Gesetz dieser Isomorphie so scharf wie möglich ableiten zu können. Zu diesem Zwecke ist es von Wichtigkeit, daß die Zusammensetzung des Aspasolith möglichst genau ermittelt werde. Was hierzu durch eine wiederholte Analyse dieses Minerals meinerseits beigetragen werden kann, soll geschehen, namentlich da ich jetzt im Besitze noch ausgezeichneterer und reinerer Exemplare desselben bin, als es früher — vor meinem Besuche der Fundstätten des Aspasolith und Cordierit zu Krageröe der Fall war ¹⁾. —

Auch in Bezug auf die morphologische Möglichkeit, daß
Talk-

- 1) Noch muß ich hier bemerken, daß die oben angeführten Sauerstoffverhältnisse für Aspasolith und Cordierit die nämlichen sind, deren ich mich in meiner ersten Abhandlung über die polymere Isomorphie (d. Ann., Bd. 68, S. 319) bedient habe, und welche auch von Naumann angewendet wurden. Diese Sauerstoffverhältnisse sind noch nach dem älteren Atomgewicht der Talkerde = 258,14 (Berzelius) berechnet, und bedürfen daher vielleicht einer kleinen Correction, indem es neuerdings an Wahrscheinlichkeit gewonnen hat, daß diese Zahl zu groß ist. Eine genaue Angabe des Atomgewichts der Talkerde, dessen Bestimmung mit großen Schwierigkeiten verknüpft ist, dürfte jedoch vor der Hand nicht möglich seyn. Nach meiner Bestimmung — welche aber dadurch unsicher wird, daß sie auf das Atomgewicht der Baryterde basirt ist — ergab sich dasselbe = 251,33, und nach einer Bestimmung Svanberg's, deren Resultat mir Baron Berzelius gütigst mittheilte, = 254,49. Wie dem aber auch sey, so sind die Veränderungen, welche sich aus einem solchen niedrigeren Atomgewichte der Talkerde in Bezug auf die Sauerstoffverhältnisse des Aspasolith und Cordierit ergeben, nur sehr unerheblich, und dieselben konnten daher bei den obigen Berechnungen außer Betracht gelassen werden.

Talkerde durch Wasser isomorph ersetzt werden könne, hat sich Naumann ausgesprochen. Da die reine Talkerde, als Periklas, in regulären Octaëdern, das Wasser aber, so weit wir hiervon unterrichtet sind, hexagonal krystallisirt, so ist hierdurch allerdings keine solche Isomorphie gegeben, und man wird daher, bemerkt Naumann, entweder auf eine Dimorphie geführt oder auch — gewiss mit vielem Grund — zur Annahme: dafs die *polymere* Isomorphie in dieser Hinsicht nicht nothwendig denselben Anforderungen zu genügen brauche wie die *monomere*. Letzteres ist ohne Zweifel das Wahrscheinlichste; denn man begreift nicht, warum, wenn Talkerde und Wasser im gewöhnlichen Sinne isomorph wären, da nicht ganz einfach ein Atom Talkerde durch ein Atom Wasser ersetzt werden sollte? Es wäre sogar, meiner Ansicht nach, eine mit dem Wesen der polymeren Isomorphie völlig im Widerspruch stehende Thatsache, wenn beide Körper in solchem Sinne isomorph wären; eben weil sie es *nicht* sind und weil die Gesetze der monomeren Isomorphie *keine* Formgleichheit bei ihnen zu Wege bringen können, treten hier unter gewissen Umständen die Gesetze einer Isomorphie in Wirksamkeit, welche nicht an *unmittelbare* Atomgleichheit gebunden ist. Nach welchen uns unbekannten Gesetzen der polymeren Isomorphie sich aber auch die Atome des Wassers gruppiren mögen, stets bleibt es freilich ausgemacht, dafs das Wasser hierbei in einer im isolirten Zustande an ihm nicht wahrnehmbaren Form, nämlich in der Form der Talkerde auftritt; und es mufs daher von Interesse seyn, sich die Möglichkeit eines solchen Auftretens zu versinnlichen. Diefs will ich in dem Folgenden versuchen. Dafs es sich dabei um keinen scharfen mathematischen Nachweis, sondern nur um einen aufklärenden Fingerzeig handeln kann, brauche ich wohl kaum vorher zu bemerken.

Die Talkerde krystallisirt, als Periklas, in regulären Octaëdern; die Thonerde, als Corund, in hexagonalen Formen (theils 6seitigen Säulen, theils Rhomboëdern). Der Spinell, eine Verbindung von 1 Atom Talkerde und 1 Atom

Thonerde, krystallisirt wie die reine Talkerde, in regulären Octaëdern. Die tesseral Talkerde hat folglich im Spinell die hexagonale Thonerde gezwungen, sich gänzlich ihrer (der Talkerde-) Form unterzuordnen und tesseral zu krystallisiren. Hieraus geht zuvörderst die Möglichkeit hervor, daß ein hexagonaler Körper, die Thonerde, in die Form eines tesseralen Körpers, der Talkerde, einzugehen vermöge, ohne dessen Form zu verändern; eine solche Möglichkeit läßt sich also wohl ohne große Hypothese — ob schon der Fall nicht vollkommen analog ist — auch in Bezug auf das Eingehen des *hexagonalen Wassers* in die Krystallform der tesseralen Talkerde postuliren. Auf welche Weise es der Thonerde möglich werde, sich mit ihrer hexagonalen Form den Contouren eines regulären Octaëders anzuschmiegen, kann man sich, wenn man keinen Dimorphismus zu Hülfe nehmen will, folgendermaßen veranschaulichen. Der Corund kommt häufig in der Form $2R.0R$ vor, nämlich einem Rhomboëder von der Hauptaxe 2 und mit den basischen Abstumpfungsflächen. Diese combinirte Gestalt ist einem regulären Octaëder sehr ähnlich; man kann sie als ein Octaëder betrachten, welches sechs Kanten von $111^{\circ} 15'$ und sechs Kanten von $107^{\circ} 38'$ besitzt, während sich am regulären Octaëder zwölf Kanten von $109^{\circ} 30'$ finden. Kann der Corund in der Combination $\frac{2}{3}R.0R$ krystallisiren, so tritt er in einer Gestalt auf, welche, obgleich hexagonal, in ihren Contouren einem regulären Octaëder fast mathematisch gleichkommt ¹⁾.

- 1) Beispiele wie das in Bezug auf Äl und Mg angeführte — nämlich von dem völligen Unterordnen der einen Krystallgestalt unter eine andere — giebt es eine große Anzahl. Die Krystallform einer aus den Körpern a und b bestehenden Verbindung ist entweder gleich der von a oder der von b , oder sie ist eine mittlere, welche nach gewissen Gesetzen aus den Formen von a und b combinirt ist. Näher will ich auf diesen Gegenstand, welcher mich schon seit langer Zeit beschäftigt hat, hier nicht eingehen, theils weil derselbe weniger hierher gehört, theils weil ich meine Untersuchungen hierüber noch auszudehnen wünsche.

Zur Thesis 2.

Indem Naumann (Erdmann und Marchand's Journal, Bd. 39, S. 196) bemerkt, daß die Idee des polymeren Isomorphismus nicht leicht einen ansprechenderen Beweis finden konnte als denjenigen, welcher durch die bekannte Chrysolithform des Serpentin von Snarum geliefert wird, fügt derselbe hinzu, daß wir deswegen aber doch wohl nicht berechtigt seyn dürften *alle* Serpentine, ohne vorherigen Nachweis ihres Isomorphismus mit Chrysolith, derselben Beurtheilung zu unterwerfen. Es fordere nämlich die Theorie des polymeren Isomorphismus die Erfüllung *zweier* Bedingungen, nicht bloß einer *stöchiometrischen*, sondern auch einer *morphologischen*. Denn erstens müsse sich die quantitative Zusammensetzung zweier nach dieser Theorie zu vergleichenden Körper dermaßen herausstellen, daß die stöchiometrischen Verhältnisse, welche die polymere Isomorphie voraussetzt, mit hinreichender Genauigkeit, d. h. approximativ so weit erfüllt sind, als es unter Zulassung unvermeidlicher Fehler der Analysen erwartet werden kann. Zweitens sey es aber wohl eben so nothwendig, daß die Krystallformen beider Körper in hinreichender Uebereinstimmung erkannt worden wären, weil ausserdem die Idee eines Isomorphismus gar nicht gerechtfertigt seyn würde.

Naumann hat gewifs vollkommen Recht, wenn er behauptet, daß sich nur bei den krystallisirt vorkommenden Serpentinien ein *vollständiger Beweis* ihres polymeren Isomorphismus mit Olivin führen lasse. Inzwischen dürfte es wohl keine zu gewagte Voraussetzung seyn, in einem nicht in Krystallen vorkommenden Serpentine, dessen Bestandtheile aber die Formel $(R)^3Si$ geben, eben so gut eine Isomorphie von Mg und (H) anzunehmen, wie in einem Serpentinkrystall. Es ist hierbei wohl kaum mehr gewagt als bei der Annahme, daß das Eisenoxydul in einer formlosen Granatmasse die Talkerde eben so gut ersetze wie in einem Granatkrystall.

Dafs der krystallisirte Serpentin bisher nur zu Snarum in Norwegen gefunden worden sey, scheint ein sehr verbreiteter Irrthum zu seyn. A. Beck (*Mineralogy of New York*, p. 119 bis 121) und Dana (*Mineralogy*, p. 309 bis 310) führen folgende amerikanische Fundstätten des krystallisirten Serpentin auf: 1) Antwerp, 2 M. südlich von Oxbow, Jefferson County (in Kalkstein, mit Bleiglanz); 2) Forest of Dean, Cornwall, Orange County; 3) Warwick, besonders 2 M. südlich vom Dorfe Amity; 4) Lawrence-County, besonders Rossie, 2 M. nördlich von Somerville. Die Angaben, welche die genannten Mineralogen über die Form der nordamerikanischen Serpentinkrystalle machen, scheinen auf den ersten Blick durchaus nicht mit den Quenstädt'schen Angaben über die Snarumer Krystalle zu harmoniren. Zwar gehören auch jene dem rhombischen (1- und 1-axigen) Systeme an; allein es sieht aus, als ob sie ganz andere Axenverhältnisse besäfsen als der Olivin. Man überzeugt sich jedoch bald, dafs der Grund dieser anscheinenden Verschiedenheit nur darin liegt, dafs Beck und Dana den Krystallen eine andere aufrechte Stellung gegeben haben, als die meisten deutschen Mineralogen gethan haben würden. Macht man nämlich Beck's und Danas.

Hauptaxe zur Brachydiagonalen A.

Makrodiagonale A. - Hauptaxe und

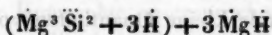
Brachydiagonale A. - Makrodiagonalen A.

so ergibt sich bei einer demgemäfsen Veränderung in der Betrachtung der Flächen:

	Beim S. v. Nordamerika, nach Beck u. Dana.	Beim S. v. Snarum nach Quenstädt.	Beim Olivin, nach G. Rose u. Mohs.
∞P	$128^{\circ} \frac{1}{2}$	130°	$130^{\circ} 2'$
$\infty \bar{P}2$	92°	—	$94^{\circ} 0'$
$2\bar{P}\infty$	$97^{\circ} \frac{1}{2}$	—	$99^{\circ} 7'$
P	$105^{\circ} \frac{1}{2}$	—	$107^{\circ} 46'$
$\bar{P}\infty$	—	76°	$76^{\circ} 54'$

Mit Berücksichtigung des Umstandes, daß die Serpentinkrystalle sich stets nur zu einer Messung mit dem Anlege-Goniometer eignen, ist diese Uebereinstimmung gewiß eine sehr genügende zu nennen.

Rammelsberg hat im kürzlich erschienenen dritten Supplemente seines chemisch-mineralogischen Handwörterbuchs, S. 110, eine Reihe von Serpentinanalysen zusammengestellt, aus denen sich mehr oder weniger genau die Formel



ableiten läßt. Diese Formel erfordert einen Wassergehalt von 12,87 Procent. Aber selbst in den von Rammelsberg angeführten Analysen schwankt derselbe zwischen 11,42 (Lychnell) und 14,723 (Stromeyer), nicht zu gedenken, daß Rammelsberg die Serpentinanalysen von John, Shepard, Vanuxem und Beck nicht berücksichtigt hat, welche 15,20, 15,67, 16,11 und 21,00 Proc. Wasser geliefert haben. Er verwirft dieselben, weil er der Meinung ist, daß sie mit keinem hinreichend reinen Serpentin angestellt seyen. Hierüber möchten aber wohl nur die genannten Analytiker selbst entscheiden können, denen daher Rammelsberg's Meinung vorzulegen ist. — Daß die Mehrzahl der Serpentinanalysen keinen von 12 bis 13 Procent sehr abweichenden Wassergehalt ergeben hat, kann gewiß als kein Einwurf gegen meine Theorie gelten, und eben so wenig, daß sich nicht aus *allen* Serpentinanalysen das Sauerstoffverhältniß von $\text{Si} : (\text{R})$ ganz genau wie 1 : 1 ergibt. Bei einem so leicht zersetzbaren und so schwierig völlig frei von Einmengungen zu erhaltenden Minerale wie der Serpentin kann letzteres wohl nicht auffallen, zumal da es sich hier nur um geringe Differenzen handelt').

- 1) Das sich aus der Rammelsberg'schen Serpentinformel für das Sauerstoffverhältniß $\text{Si} : (\text{R})$ ergebende Zahlenverhältniß ist $= 100 : 92$, während es nach meiner Formel $100 : 100$ seyn soll. Einige Serpentinanalysen nähern sich mehr dem ersteren, andere aber entschieden dem letzteren. Ich habe dargethan (s. d. Ann., Bd. 71, S. 445), daß die von einigen der ausgezeichnetsten Analytiker angestellten Analysen des

Selbst der Serpentin von Snarum zeigt sich unter dem Mikroskope oft durch solche Einmengungen verunreinigt. Unter solchen Umständen muß es daher auch schwer fallen die Rolle zu bestimmen, welche die in manchen Serpentin-
nen auftretenden kleinen Thonerdemengen spielen. Rühren sie, wie gewiß zuweilen der Fall, von eingemengtem Glimmer oder ähnlichen Mineralien her, so dürfte es wohl am gerathensten seyn, sie als Äl Si in Abrechnung zu bringen. Möglich ist es aber auch, daß sie in einigen Serpentin-
en entsprechende kleine Quantitäten von Kieselerde ersetzen. Rammelsberg nimmt stets das letztere an ¹⁾, während ich das erstere gethan habe. Vollkommen Recht hat hierin gewiß keiner von uns Beiden; wer aber am meisten Recht habe, möchte nicht leicht zu entscheiden seyn. Beim Snarumer Serpentin kommen Einmengungen von Glimmer, Hydrotalkit, Steatit und noch anderen, zum Theil bisher nicht näher untersuchten Mineralien vor. Vielleicht gelingt es mir später einmal, einen ausnahmsweise thonerdefreien Serpentin von Snarum zur Analyse ausfindig zu machen.

Zur Thesis 3.

Die vielfache Bestätigung, welche die aus der Constitution des Aspasiolith und Serpentin abgeleiteten Schlüsse in der Constitution anderer wasser- und talkerdehaltiger Mineralien gefunden haben, dürfte wohl keinem vorurtheilsfrei und aufmerksam prüfenden Sachverständigen entgangen seyn. Ueber die Krystallform einiger dieser Mineralien fehlt es uns freilich, wie Haidinger (d. Ann., Bd. 71, S. 266) bemerkt, noch an zuverlässigen Angaben, so daß es hier schwer wird, die *morphologischen* Verhältnisse gewisser ähnlich und gleich zusammengesetzten Mineralien mit Genauig-

Olivin, ganz ähnliche, ja zum Theil noch größere derartige Differenzen zeigen. Um wie viel mehr sind dieselben nicht beim Serpentin zu erwarten?

1) Rammelsberg setzt hierbei aber nicht $2\text{Si}=3\text{Äl}$, sondern $\text{Si}=\text{Äl}$.

keit zu bestimmen. Desto unzweideutiger sprechen aber die stöchiometrischen Verhältnisse für meine Theorie. Ich verweise in dieser Beziehung besonders auf die in diesen Annalen, Bd. 71, S. 445, gegebene Formelübersicht. Rammelsberg meint, daß diese Formeln, so einfach sie zum Theil seyen, dennoch oft keine größere Wahrscheinlichkeit in sich trügen als die älteren. In Bezug auf einige, namentlich weniger genau untersuchte Mineralien, gebe ich dies zu; habe es auch bereits in meinem ersten Aufsätze über die polymere Isomorphie ausgesprochen, daß ich keineswegs behaupten wolle, bei *allen* von mir in Betrachtung gezogenen Mineralien — etwa 130 an der Zahl — die richtige Formel getroffen zu haben. Daß aber diese verhältnißmäßig geringe Anzahl ungünstiger Fälle durch die große Anzahl der günstigen bedeutend überwogen wird, davon kann sich ein Jeder, der meiner Arbeit einige Aufmerksamkeit schenken will, leicht überzeugen. Ich würde hierzu auf eine recht schlagende Weise haben beitragen können, wenn ich die älteren, zum Theil wahrhaft monströsen Formeln neben den meinigen angeführt hätte. Nur um Platz zu sparen und den Setzer zu schonen, habe ich dies unterlassen. Ich habe voraussetzen müssen, daß es Forscher gebe, welche Mühe und Zeit nicht scheuen, sich eine solche Zusammenstellung zu machen, die durch Rammelsberg's so überaus nützliches Handwörterbuch sehr erleichtert wird. In Bezug auf die Glimmer ist jedoch hierbei auch Berzelius Jahresbericht, XX, S. 234 bis 238, nachzusehen, wo sich eine Zusammenstellung der vortrefflichen Svanberg'schen Glimmeranalysen befindet, von denen einige nicht in jenes Handwörterbuch aufgenommen worden sind. Die wasser- und talkerdehaltigen Glimmer liefern einen der schlagendsten Beweise für meine Theorie. Zufolge der älteren Betrachtungsweise ihrer Zusammensetzung, bei welcher man die schwankenden Wassergehalte theils als Hydratwasser einzuführen suchte, theils auch wohl ganz unberücksichtigt liefs, ergaben sich für diese so ausgezeichneten Mineralspecies — man kann es wohl sagen — so

gut wie keine Formeln, und Rammelsberg hat daher auch keine in seinem Handwörterbuch angeführt. Der Grund hiervon lag darin, daß man in der Regel so kleine Werthe von \bar{R} im Verhältniß zu \bar{R} erhielt, daß sich erstere, zumal wenn auch noch das Hydratwasser berücksichtigt werden sollte, nicht ohne großen Zwang in die Formel bringen ließen. Dadurch, daß man das Wasser als basisches in Rechnung bringt, gestaltet sich dies nun aber begreiflicherweise ganz anders; denn wenn die bisher analysirten Glimmerarten auch keinen größeren Wassergehalt als 1 bis 6 Proc. zeigen, so ist doch der Sauerstoff dieses als (\bar{H}) in Rechnung gebrachten Wassers ein relativ ganz bedeutender Zuwachs für das Glied \bar{R} . Letzteres wächst auch noch dadurch, wenn man annimmt, daß die in einigen Glimmern vorhandenen kleinen Mengen von Fluorcalcium und Fluormagnesium (meist kaum über 1 Proc.) entsprechende Quantitäten von Kalkerde und Talkerde ersetzen. Rammelsberg scheint hierauf nicht eingehen zu wollen. Daß diese Annahme aber eine nicht unmotivirte sey, ergibt sich daraus, daß Fluorcalcium tesseral krystallisirt, und daß sehr wahrscheinlich auch die Kalkerde eine tesserale Krystallform besitzt.

Zur Thesis 4.

Haidinger ist in seinen Bemerkungen über den Aspasolith (d. Ann., Bd. 71, S. 266) auf meine Theorie in soweit eingegangen, daß er die Gründe anerkennt, welche für die polymer-isomorphe Erstattung der Talkerde durch Wasser sprechen. In einem Punkte differiren seine Ansichten jedoch von den meinigen. Haidinger hält es für wahrscheinlicher, daß eine solche Erstattung nicht gleich bei der *ersten Bildung* dieser Mineralien stattfand, sondern, daß dieselbe später, in dem bereits gebildeten Minerale, bewerkstelligt wurde. Aspasolith, Serpentin, Fahlunit, Prasolith, und verwandte Species betrachtet Haidinger als Pseudomorphosen, dadurch hervorgebracht, daß aus den

entsprechenden, ursprünglich nicht wasserhaltigen Mineralien Talkerde durch Wasser verdrängt und durch letzteres in dem Verhältnisse von $1\text{Mg} : 3\text{H}$ ersetzt wurde. Dafs ich auf diese, anscheinend manches für sich habende Ansicht eines so scharfsinnigen und bewährten Forschers, wie Haidinger, nicht einzugehen vermag, dürfte besonders dadurch motivirt werden, dafs ich während meines zwölfjährigen Aufenthalts in dem an wasser- und talkerdehaltigen Mineralien so reichen Norwegen, bei der Untersuchung der Fundstätten dieser Mineralien auf Umstände stiefs, welche mir mit jener Annahme durchaus nicht zu harmoniren scheinen.

Dafs es Mineralien giebt, welche durch Infiltration von — insbesondere kohlensäurehaltigem — Wasser dergestalt chemisch verändert wurden, dafs sie einen Theil ihrer Bestandtheile einbüfsten, und dabei Wasser als Base in sich aufnahmen, ist auch meine Ueberzeugung; nur glaube ich, dafs diefs keineswegs von sämmtlichen wasser- und talkerdehaltigen Mineralien angenommen werden darf, namentlich nicht beim Serpentin, Aspasiolith, Faßlunit, Praseolith und einigen verwandten Species, so wie ferner nicht bei den Glimmern, den Chloriten, dem krystallisirten Talk, den Augiten, Amphibolen, gewissen Phosphaten, Arseniaten und Boraten. Ich will mich hierüber näher aussprechen, und werde die betreffenden Species dabei in verschiedenen Abschnitten durchgehen.

Die Schwierigkeiten, welche sich der Haidinger'schen Ansicht beim *Serpentin* entgegenstellen, habe ich zum Theil bereits in diesen Annalen, Bd. 68, S. 330 bis 332 angedeutet; besonders hob ich diejenigen dieser Schwierigkeiten hervor, welche sich uns bei Betrachtung der Snarumer Fundstätte dieses Minerals aufdrängen. Dafs sich ringsum in Titaneisen eingewachsene Olivinkrystalle in Serpentin verwandeln könnten, bleibt jedenfalls ein unbegreiflicher Vorgang. Freilich sind wir mit der Erklärung der Entstehung mancher unzweifelhafter Pseudomorphosen auch noch nicht weit gediehen; warum sich aber dem Unbegreiflichen

in solchen Fällen zuwenden, wo es einen Weg zum Begreiflichen giebt? Wenn übrigens Haidinger pseudomorphe Gebilde, wie Hornstein nach Kalkspath, Speckstein nach Quarz, Dolomit und Kalkspath, die Steinmarke u. s. w., als Analogien für den Serpentin aufstellt, so geht er hierin bestimmt zu weit. Alle jene Gebilde tragen die *unzweideutigsten* Kennzeichen von Pseudomorphosen an sich, ja sie sind fast alle ganz unzweifelhafte — vielleicht theilweise auf sehr mechanischem Wege entstandene — *Verdrängungs*-Pseudomorphosen, deren Vorkommen sich von Umständen begleitet zeigt, die *durchaus verschieden* von denen des Snarumer Serpentinorkommens sind. Letztere Umstände sind der Art, daß alle Mineralogen, welche bisher die Snarumer Fundstätte gesehen und näher untersucht haben, zur festen Ueberzeugung gelangten, daß der Serpentin kein umgewandelter Olivin seyn könne.

Auch Blum (Nachtrag zu den Pseudomorphosen, S. 58) ist der Meinung geblieben, daß der Serpentin eine Pseudomorphose nach Olivin sey. Er nimmt an, daß kohlen-säurehaltiges Wasser auf die Olivinkrystalle eingewirkt, Talkerde daraus extrahirt und durch Wasser ersetzt habe, während die extrahirte Talkerde außerhalb der zu Serpentin umgewandelten Krystalle als Hydrotalkit (und wohl auch Magnesit) abgesetzt worden sey. Soll dieser Proceß faßlich werden, so muß man vor Allem annehmen, daß die großen Massen von Titaneisen ¹⁾, in denen die Serpentin-krystalle so häufig eingewachsen vorkommen, entweder zu jener Zeit noch weich und dadurch leicht durchdringlich waren, oder daß dieselben später, trotz ihres festen Aggregatzustandes, vom Wasser durchdrungen worden seyen. Die erste dieser Vorstellungsweisen zeigt sich schon deswegen unhaltbar, weil — wie dies in so manchen analogen Fällen vorkommt — nicht allein Serpentin-

1) Diese Massen sind so bedeutend, daß sie zu einem Grubenbetrieb auf-fördern würden, wenn der beträchtliche Titangehalt derselben bisher nicht ihrer Verschmelzung im Hohofen entgegengestanden hätte.

krystalle im Titaneisen, sondern auch Titaneisenkrystalle ¹⁾ im Serpentin und Hydrotalkit eingewachsen gefunden werden, welches Verhältniss stets auf eine sehr nahe *gleichzeitige* Ausbildung der betreffenden Mineralien deutet. Was aber die andere Vorstellungsweise anlangt, so setzt sie eine Durchdringlichkeit fester Gesteinsmassen voraus, welche, wenn sie stattfände, gewiss keine krystallinische Gebirgsart in ihrem originalen Zustande gelassen, und alle aus feldspathreichen Gesteinen bestehenden Gebirge in Kaolinhaufen umgewandelt haben würde?

Ich will den Anhängern der Olivinhypothese ausserdem noch folgende Punkte zu bedenken geben.

- 1) Wo hat man bisher Olivinmassen gefunden, welche, sowohl hinsichtlich der ganzen Art ihres Vorkommens, als auch in Bezug auf ihre Dimensionen, die geringste Analogie mit den Serpentinmassen der verschiedenen bekannten Fundstätten zeigten?
- 2) Warum ist denn wohl, wenn der Serpentin eine Pseudomorphose nach Olivin ist, von diesem letzteren kein noch so kleiner Theil der Umwandlung entgangen? In dieser Beziehung würde der Serpentin völlig isolirt dastehen; denn jedes andere im Urgebirge auftretende — wirklich oder annahmsweise — metamorphosirte Mineral findet sich *zugleich auch im unveränderten Zustande* darin.
- 3) Wenn aber die Bedingungen in der Urzeit wirklich so überaus günstig dafür gewesen sind, dass der umwandelnden Kraft des Wassers auch kein Körnlein Olivin entgehen konnte, und dass das Wasser in Titaneisen eingewachsene Olivinkrystalle von sehr beträchtlichen Dimensionen [bis zu mehreren Zollen Dicke und achtzehn Zoll Länge ²⁾], so wie sogar

1) Diese, sowohl durch ihre Grösse als Schönheit ausgezeichneten Krystalle befinden sich gewiss in den Sammlungen vieler deutscher Mineralogen. Director Böbert in Kongsberg besitzt ausgezeichnete Exemplare derselben, wie überhaupt von fast allen zu Snarum vorkommenden Mineralien.

2) Einen Serpentinkrystall von der angegebenen Länge und — in der Rich-

ganze Olivinlager (!) *durch und durch* in Serpentin zu verwandeln vermochte: ist es da nicht wunderbar, daß diese merkwürdige Eigenschaft des Wassers in den neueren geologischen Perioden so gänzlich ausgestorben zu seyn scheint, da man doch bekanntlich im Basalte noch niemals zu Serpentin metamorphosirten Olivin getroffen hat? — Allerdings kann es scheinen, als könnte hieraus auch ein Einwand gegen meine Theorie abgeleitet werden. Man kann nämlich, sich auf den Wassergehalt der im Basalt vorkommenden Zeolithe stützend, und daraus einen ursprünglichen Wassergehalt dieser Gebirgsart ableitend, fragen: warum in einem solchen wasserhaltigen Gesteine, auf gleiche Art wie im Urgebirge, nicht jede Olivinbildung verhindert und dafür Serpentinbildung eingetreten sey? Hierauf antworte ich Folgendes. Daß das Wasser, wie jede andere Base, nur dann in gewisse Verbindungen eintreten konnte, wenn es nicht durch ein Uebermaafs an *stärkeren und mit ihm nicht isomorphen Basen* daran verhindert wurde, ist einleuchtend. Nun findet sich aber gerade in dem mehr oder weniger *quarzreichen* Urgebirge fast stets ein Mangel an festen Basen, während in den basaltischen Gesteinen eine solche Menge davon vorhanden ist, daß sich daraus mehr oder weniger basische Silicate bilden konnten. Außerdem unterscheiden sich die basaltischen Gesteine — und diess ist von sehr wesentlicher Bedeutung — in chemischer Hinsicht von den Urgesteinen durch ihren beträchtlichen Kalk- und Alkaligehalt. Dieser Kalk-Alkali-Reichthum, in Verbindung mit der basischen Natur dieser Gebirgsarten, waren durchaus ungünstige Umstände in Bezug auf die Aufnahme des Wassers *als Base*, also in Beziehung der Brachydiagonale — von 4 Zoll Dicke fand ich im vorigen Jahre zu Snarum, und brachte ihn zur Aufbewahrung in der Universitätsammlung nach Christiania. Er ist in einem etwa 3 Centner schweren Stück Titaneisen eingewachsen.

zug auf die Bildung aller wasserhaltigen Talksilicate; sehr günstige Umstände aber waren sie in Bezug auf die Bildung der Zeolithe. Meiner gegenwärtigen Ueberzeugung nach, ist das in den Basalten enthaltene Wasser eben so gut ursprüngliches, wie das in den Urgesteinen; beide Gebirgsarten befanden sich, mit ihrem Wassergehalte, früher unter hohem Drucke in einem feurig-flüssigen oder doch derartig weichen Zustande; die Menge jener stärkeren Basen im Basalte zwang jedoch das in diesem Gesteine — vielleicht auch nur in geringerer Menge — vorhandene Wasser in Verbindung mit Thon-, Kalk-, Alkali-Silicaten zu treten und Zeolithe zu bilden, während das nur sehr selten durch eine solche Zeolithbildung in Anspruch genommene Wasser der Urgesteine an allen dazu ausserdem günstigen Localitäten die Bildung wasserhaltiger Talksilicate veranlassen konnte.

4) Ist es nicht ein seltsames Bestreben, dem Feuer allein die Bildung des Urgebirges zuschreiben zu wollen, ohne dem Wasser, welches wir als einen wesentlichen Bestandtheil so vieler Mineralien in ihm finden, hierbei eine Mitwirkung zu gestatten? Wenn aber, wie es sich wohl nicht länger in Abrede stellen läßt, das Wasser von jeher einen Bestandtheil des Urgebirges ausgemacht hat ¹⁾, warum will man es nicht sogleich zur Serpentinbildung verwenden, sondern es erst später auf einem so beschwerlichen Wege herbeiholen? Die einzige Thatsache: ursprüngliches Vorhandenseyn des Wassers im Urgebirge, erklärt mit einem Schlage eine Reihe von Phänomenen, welche zu den wunderlichsten Hypothesen Veranlassung gegeben haben.

Nicht bloß *Aspasolith*, sondern auch *Pinit*, *Weisfit*, *Gigantolith*, *Fahlunit*, *Esmarkit*, *Praseolith*, *Chlorophyllit*,

1) In Bezug hierauf erlaube ich mir auf meine Abhandlung im *Bulletin de la soc. géol., 2ième série, T. 3, feuilles 26 — 32, sur la nature plutonique du granite etc.* zu verweisen.

Bonsdorff und *Oosit* betrachtet *Haidinger* als Pseudomorphosen nach *Cordierit*. Er gründet diese Meinung auf die Uebereinstimmung der Krystallformen dieser Mineralien, auf gewisse Aehnlichkeiten in ihrem übrigen Habitus und auf die Beziehungen, welche zwischen ihren chemischen Constitutionen stattfinden. Versuchen wir es, uns die Entstehung dieser vermeintlichen Pseudomorphosen klar zu machen, so gerathen wir auf ganz ähnliche Schwierigkeiten wie bei der Olivinhypothese. Alle diese Mineralien, so weit ich dieselben an ihren Fundstätten zu beobachten Gelegenheit hatte, kommen als innig verwachsene accessori-sche Gemengtheile ganz unveränderter granitischer oder gneusartiger Gesteine vor, in die wir uns — wenigstens nach ihrer vollkommenen Erhärtung — wohl unmöglich die zu ihrer Umwandlung nöthigen Wassermengen eingedrungen denken können. Und nicht allein dieß, sondern die entführte Talkerde müßte auf eine eben so räthselhafte Weise verschwunden seyn, denn wenigstens in der Nähe des *Aspasiolith*, *Fahlunit*, *Esmarkit* und *Praseolith* findet sich durchaus kein Mineral, welches eine Rolle übernehmen könnte, ähnlich der, wie sie *Blum* dem *Hydrotalkit* beim *Serpentin* zuschreibt. Dafs übrigens eine Infiltration kohlensäurehaltigen Wassers — wenn wir einen solchen Proceß als möglich annehmen wollen — den *quarzharten* und *alkalifreien Cordierit* metamorphosirt habe, ohne den unmittelbar daneben vorkommenden *Feldspath* (*Oligoklas*, *Orthoklas*) chemisch zu verändern, streitet gegen alle chemische Erfahrung.

Von Seiten der Entstehung, wie sich solche aus den Verhältnissen des Vorkommens beurtheilen läßt, geben sich also die Mineralien dieser Gruppe keineswegs als Pseudomorphosen zu erkennen. Wenden wir uns daher zur Betrachtung derjenigen Argumente, auf welche sich *Haidinger's* Ansicht hauptsächlich stützt, nämlich: gewisse Beziehungen zwischen ihren chemischen Constitutionen und gleiche Krystallform.

Was zuerst jene chemischen Verhältnisse betrifft, so er-

sieht man dieselben aus der folgenden Zusammenstellung. Das Zeichen *C* bedeutet: Cordierit. In der ersten Rubrik sind die nach meiner Theorie sich für diese Mineralien ergebenden Formeln aufgezeichnet ¹⁾.

		Lässt sich betrachten als ²⁾ :
Aspasiolith	$(\dot{R})^3 \ddot{Si}^2 + 3\ddot{R} \ddot{Si}$	$C + \frac{5}{2}\dot{H} + \frac{1}{2}\ddot{R}$
Pinit ³⁾	$(\dot{R})^3 \ddot{Si}^2 + 2\ddot{Al} \ddot{Si}$	$C + 2\dot{H}$
Weifsit	$(\dot{R})^3 \ddot{Si}^2 + 2\ddot{Al} \ddot{Si}^2$	$C + \frac{1}{4}\dot{H} + \frac{1}{2}\ddot{Al} + \frac{1}{2}\ddot{Si}$
Gigantolith	$(\dot{R})^3 \ddot{Si}^2 + 4\ddot{Al} \ddot{Si}$	$C + 2\dot{H} + \ddot{Si}$
Fahlunit	$(\dot{R})^3 \ddot{Si} + 2\ddot{R} \ddot{Si}$	$C + 3\dot{H}$
Esmarkit	$(\dot{R})^3 \ddot{Si} + 2\ddot{Al} \ddot{Si}$	$C + 2\dot{H}$
Praseolith	$2(\dot{R})^3 \ddot{Si} + 3\ddot{Al} \ddot{Si}$	$C + 3\dot{H} + 1\ddot{R}$
Chlorophyllit	$(\dot{R})^2 \ddot{Si} + \ddot{Al} \ddot{Si}$	$C + \frac{1}{3}\dot{H} + \frac{2}{3}\ddot{R}$

Wir erfahren aus dieser Uebersicht, dass diese Mineralien, wenn wir sie als Pseudomorphosen nach Cordierit betrachten wollen, dadurch aus demselben entstanden sind, dass sie 1) sämmtlich Wasser in sich aufnahmen; dass 2) Aspasiolith einen Theil seines Talkerdegehaltes einbüßte; dass aber 3) Chlorophyllit und Praseolith einen *Zuwachs* an Talkerde oder damit isomorphen Basen erhielt; dass 4) Weifsit und Gigantolith sogar einen *Zuwachs* an *Kieselerde* erhielten, und dass sich 5) beim Weifsit die *Thonerde* um ein Entsprechendes *verminderte*. Alle diese Verhältnisse sehen nun wohl keineswegs so aus, als ob sie durch Infiltration von kohlensäurehaltigem Wasser hervor gebracht seyen. Die chemischen Veränderungen, welche Mineralien auf solchem Wege erleiden, sind uns — wir

1) Bonsdorffit und Oosit befinden sich nicht in dieser Zusammenstellung; vom ersteren ist keine zuverlässige Analyse bekannt, und letzterer ist, so viel ich weiß, noch gar nicht analysirt.

2) Mit Ausnahme von Pinit, Weifsit und Gigantolith, nach Naumann's Berechnung. S. Erdmann und Marchand's Journal, Bd. 40, S. 6.

3) Nach den neuesten Analysen der Pinite von Penig und Aue, von Ram-melsberg.

brauchen nur an Kaolin zu denken — durchaus nicht unbekannt: sie sind nicht allein mit Aufnahme von Wasser und Verlust an 1- und 1atomigen Basen, sondern stets auch mit einem *Verlust an Kieselerde* verbunden. Einen solchen Verlust hat aber nicht ein einziges der hier in Betrachtung stehenden Mineralien erlitten.

Wenden wir uns jetzt zur gleichen Krystallform der Cordieritgruppe. Diese macht wohl das Hauptargument für ihre pseudomorphe Natur aus. In der That scheint es ein gewagtes Postulat, daß Mineralien von so verschiedener Zusammensetzung gleiche oder doch wenigstens einander sehr nahe stehende Krystallformen besitzen sollen; und von dieser Seite her kann es daher den Anschein haben, als ob Haidinger's Ansicht vor der meinigen den Vorzug verdiene. Wenn ich aber zeige, daß gewisse andere Mineralien, von denen bestimmt Niemand eine pseudomorphe Bildung annimmt, *eben so verschiedene Formeln besitzen, und dennoch eine gleiche Krystallform haben*, so dürfte wohl hierdurch der letzte Anstoß beseitigt seyn, welchen man bei der Anwendung meiner Theorie auf die Cordieritgruppe finden könnte. Jene Mineralien, welche in der gedachten Beziehung eine in der That merkwürdige Analogie mit denen der Cordieritgruppe zeigen, sind die *Skapolithe* — Silicate von Thonerde und Kalkerde (zuweilen auch Natron) — welche bekanntlich sämmtlich in quadratischen Säulen krystallisiren. Die genaue Kenntniß der Zusammensetzung der Skapolithe verdanken wir den Analysen von Nordenskjöld, Hartwall, L. Gmelin, Stromeyer, Arfvedson, Walmstedt, Ekeberg, Thomson, Berg und Wolff. Aus allen diesen Analysen ergibt sich nun das höchst interessante, aber bisher noch wenig benutzte Resultat, daß die Skapolithe, trotz ihrer gleichen Krystallform, eine sehr verschiedene Zusammensetzung haben, wie sich aus den in der folgenden Uebersicht angeführten Formeln entnehmen läßt. Zur bequemeren Vergleichung dieser Formeln mit denen der Cordieritgruppe, habe ich letztere daneben gesetzt.

Cordieritgruppe.		Skapolithgruppe ¹⁾ .	
Cordierit	$\dot{R}^3 \ddot{Si}^2 + 3\ddot{R} \ddot{Si}$	}	
Aspasiolith	$(\dot{R})^3 \ddot{Si}^2 + 3\ddot{R} \ddot{Si}$		
Pinit	$(\dot{R})^3 \ddot{Si}^2 + 2\ddot{Al} \ddot{Si}$	$\left. \begin{matrix} Ca^3 \\ Na^3 \end{matrix} \right\}$	$\ddot{Si}^2 + 2\ddot{Al} \ddot{Si} \dots (1)$
Weissit	$(\dot{R})^3 \ddot{Si}^2 + 2\ddot{Al} \ddot{Si}^2$	}	
Gigantolith	$(\dot{R})^3 \ddot{Si}^2 + 4\ddot{Al} \ddot{Si}$	$\left. \begin{matrix} Ca^3 \\ Na^3 \end{matrix} \right\}$	$\ddot{Si}^2 + 4\ddot{Al} \ddot{Si} \dots (2)$
Fahlunit	$(\dot{R})^3 \ddot{Si} + 2\ddot{R} \ddot{Si}$	}	
Esmarkit	$(\dot{R})^3 \ddot{Si} + 2\ddot{Al} \ddot{Si}$		
Praseolith	$2(\dot{R})^3 \ddot{Si} + 3\ddot{Al} \ddot{Si}$	$Ca^3 \ddot{Si} + 2\ddot{Al} \ddot{Si}$	$\dots (3)$
Chlorophyllit	$(\dot{R})^2 \ddot{Si} + \ddot{Al} \ddot{Si}$	$Ca^3 \ddot{Si} + 3\ddot{Al} \ddot{Si}$	$\dots (4)$
		$\left. \begin{matrix} Ca^2 \\ Na^2 \end{matrix} \right\}$	$\ddot{Si} + 2\ddot{Al} \ddot{Si} \dots (5)$

Sowohl die Formeln der Species aus der Cordierit- als die aus der Skapolithgruppe lassen sich allgemein ausdrücken durch:

$$\dot{R}^m \ddot{Si}^n + p \cdot \ddot{R} \ddot{Si},$$

wobei m , n und p folgende Werthe besitzen:

Cordieritgruppe.	Skapolithgruppe.
$m = 2$ oder 3	$m = 2$ oder 3
$n = 1$ oder 2	$n = 1$ oder 2
$p = 1, 2, 3$ oder 4	$p = 2, 3$ oder 4 .

Nur beim Weissit ist die \ddot{Si} des zweiten Gliedes, und beim Praseolith das ganze erste Glied ausserdem noch mit dem Coëfficienten 2 versehen.

Um die gleiche Krystallform der Mineralien aus der Cordieritgruppe zu motiviren, bedarf es also keineswegs der Zuflucht zur Pseudomorphose, sondern dasselbe Gesetz,

1) Die Formel (1) gilt besonders für die Skapolithe von Malsjö, Hirsala, Hessekulla, Arendal und Bolton, die Formel (2) für den Skap. von Petteby, (3) für den Skap. vom Vesuv und Bocksäter (Ost-Gothland), (4) für den Skap. vom Tunaberg, Pargas und Eraby, (5) für einen anderen Skap. von Eraby.

welches die verschieden zusammengesetzten Skapolithe in gleichen Formen krystallisiren liefs, rechtfertigt auch die gleichen Krystallformen der ganz analog zusammengesetzten Species der Cordieritgruppe. Es gehört dieses Gesetz einer Art der Isomorphie an, auf welche zuerst Wallmark (*Förhandlingar vid de Skandinaviske Naturforskarnes tredje Möte i Stockholm*, p. 519—529) aufmerksam gemacht hat, und zu deren weiterer Kenntnifs ich in d. Ann., Bd. 71, S. 449 bis 451, einige Andeutungen geliefert habe. Nicht blofs der nach einer *speciellen Formel* zusammengesetzten Species, sondern auch der nach einer *allgemeineren Formel* zusammengesetzten Speciesgruppe kommt eine bestimmte Krystallgestalt zu. Diefs Gesetz läfst sich mit zahlreichen Beispielen belegen, deren Anführung ich jedoch, um hier nicht zu weit zu gehen, bis zu einer späteren Gelegenheit verschiebe.

Blum (*l. c.*) findet meine Erklärung von dem Nebeneinander-Vorkommen des Cordierit und Aspasiolith in einem und demselben Krystallindivid sehr unnatürlich. Er meint, dafs das Wasser nicht hätte darauf warten können, bis sich zu den betreffenden Krystallen ein Kern von Cordierit gebildet hatte, worauf es dann erst Theil an der Bildung der äufseren Krystallschichten nahm, sondern es hätte sich unter solchen Umständen gleichmäfsig vertheilen und die Entstehung eines nur aus wasserhaltiger Cordierit- (Aspasiolith-) Masse bestehenden Krystalls veranlassen müssen; denn ein Analogon zu einem Krystalle, der inwendig anders zusammengesetzt sey, als in der Nähe seiner Oberfläche würde durch kein anderes Beispiel in der Mineralogie geliefert. Hierzu bemerke ich zuvörderst, dafs die *festen Basen* sich in dieser Hinsicht gewifs nicht eben so zu verhalten brauchen wie das *Wasser*, welches, allem Anschein nach, nicht mit derselben Leichtigkeit wie jene als elektro-positiver Bestandtheil in eine Verbindung einzutreten vermochte, sondern durch gewisse Umstände erst dazu *genöthigt* werden mufste, seine Atome zu dreien und dreien zu gruppiren, um in solcher Form die Talkerde zu vertreten. Uebrigens

aber: ist es denn vollkommen ausgemacht, daß die mit einander isomorphen festen Basen im Innern eines Krystalls stets genau in demselben Verhältnisse vorhanden sind, wie in den seiner Oberfläche näher und zunächst gelegenen Theilen? Meines Wissens nach hat hierüber noch Niemand einen Versuch angestellt. Daß eine solche ungleiche Vertheilung, wenn sie keinen sehr hohen Grad erreicht, dem Auge auffällig seyn sollte, läßt sich nicht erwarten; denn ein etwas größerer Gehalt an Eisenoxydul oder Manganoxydul oder Talkerde in verschiedenen Theilen eines Krystalls läßt sich zuverlässig nicht durch das Gesicht erkennen. Daß sich jedoch in dieser Weise ein ungleich vertheilter Wassergehalt sehr auffällig bemerkbar macht, sieht man an den Cordierit-Aspasiolith-Stücken, in denen diese beiden Mineralien Uebergänge in einander bilden. Trotz dem der — nach meinen bisherigen Untersuchungen — wasserreichste Aspasiolith nur etwa 6 Procent Wasser enthält, während ein entsprechender Theil der Talkerde fehlt, übrigens aber ganz wie Cordierit zusammengesetzt ist, so sind gleichwohl beide Mineralien in ihrem Aeußern auf die auffallendste Weise von einander verschieden. Der Cordierit sieht aus wie Quarz, und der Aspasiolith wie Serpentin. Unter solchen Umständen muß sich natürlich ein ungleich vertheilter Wassergehalt weit leichter verrathen, als ein ungleich vertheilter Gehalt an festen Basen. Warum kommen aber nicht andere Krystalle als gerade Cordieritkrystalle mit einem solchen ungleich vertheilten Wassergehalt vor? kann man fragen. Ohne Zweifel giebt es manche andere Beispiele dieser Art, welche aber bisher alle als *Pseudomorphosen* in Anspruch genommen wurden. Ich glaube es mit Grund behaupten zu können, daß durch das geringe Bedenken, welches man mitunter getragen hat, gewisse räthselhaft erscheinende morphologische Verhältnisse in das Gebiet der Pseudomorphosen zu verweisen, der Wissenschaft die Auffindung mehr als eines wichtigen Gesetzes bisher entzogen worden ist. In gar manchen Fällen, wo man eine pseudomorphe Bildung in Anspruch nahm,

wurde der Knoten dadurch nicht gelöst, sondern nur zerhauen.

Ob die Verfechter der Olivinhypothese und der Cordieritpseudomorphosen der Meinung seyen, daß auch das in den *Chloriten*, *Glimmern* und ähnlichen ausgezeichnet *krystallinischen Mineralien* enthaltene Wasser ein durch Infiltration später eingeführtes sey, darüber haben sich dieselben, so viel ich weiß, nicht näher ausgesprochen; ich glaube jedoch annehmen zu dürfen, daß für diese Species wohl schwerlich Jemand einen metamorphosirenden Proceß in Antrag bringen werde. Wenn es nun aber sowohl durch die Anwesenheit dieser und anderer wasserhaltiger Mineralien im Urgebirge, als durch mancherlei andere Umstände als erwiesen betrachtet werden kann, daß außer dem Feuer auch das Wasser seinen Antheil an der Bildung der Urgesteine hatte, warum sollte man dessen ursprüngliche Wirkung in Bezug auf Serpentin, Aspasolith, Fahlunit u. s. w. nicht anerkennen?

Zur Thesis 5.

Ähnliche Bildungen wie der Neolith (s. diese Annalen, Bd. 71, S. 285) giebt es wahrscheinlich sehr viele. Die Steinmarke, Specksteine, Cimolite, Halloysite, Bole, Seifensteine und viele verwandte Species, deren Zahl sich durch spätere Untersuchungen gewiß noch sehr vermehren wird, können vielleicht sämmtlich als neuere Gebilde in Anspruch genommen werden, als Gebilde, welche vorzugsweise einer Infiltration von kohlensäurehaltigem Wasser ihre Entstehung verdanken. Auch serpentinähnliche Mineralien scheinen auf diese Weise gebildet zu werden. Daraus läßt sich aber kein Beleg für die ähnliche Entstehung des im Urgebirge vorkommenden Serpentin entnehmen. Die neuere Chemie hat es vielfach erwiesen, daß ein und dieselbe Verbindung auf ganz verschiedenem Wege gebildet werden kann; und es ist daher, wenn wir die gleiche Entstehungsart zweier Mineralien beweisen wollen, weit weniger auf ihre Zusammensetzung, als vielmehr auf die *Verhältnisse ihres Vor-*

kommens Rücksicht zu nehmen. Dafs diese aber bei Neolith und verwandten Mineralien vollkommen andere seyen ¹⁾ als bei Serpentin, Aspasiolith u. s. w., brauche ich wohl hier nicht mehr näher auseinanderzusetzen.

Zur Thesis 6.

Ich habe gezeigt (s. diese Annalen, Bd. 70, S. 545), dafs wir durch die Zusammensetzung der thonerdehaltigen Amphibole und Augite, so wie durch die des Neolith und mehrerer anderer Mineralien darauf hingeführt werden, die v. Bonsdorff'sche Ansicht über die Isomorphie der Si mit Al für eine wohl begründete zu halten. Auch noch durch einige später von mir anzuführende Belege wird diese Ansicht in hohem Grade unterstützt. Dafs es für einen der polymeren Isomorphie angehörigen Fall gelten mufs, wenn 2Si durch 3Al ersetzt wird, ist von selbst klar. Inzwischen liefse sich dieser Fall, wie mir angedeutet worden ist, anscheinend dadurch unter das Gebiet der monomeren Isomorphie bringen, dafs man die Kieselerde, wie L. Gmelin thut, als aus 1 At. Silicium und 2 At. Sauerstoff zusammengesetzt betrachtet. Solchenfalls wird nämlich $1\text{Si} = 1\frac{1}{2}\text{Si}$, und 2Si , daher $= 3\text{Si}$. Folglich würde 3Si durch 3Al , also Si durch Al ersetzt werden, und allerdings würde dann ein Atom durch ein Atom vertreten. Diese Atome haben aber ganz verschiedene Zusammensetzung, so dafs $1\text{Si} + 2\text{O}$ durch $2\text{Al} + 3\text{O}$ ersetzt werden würde, was immer wieder auf polymere Isomorphie hinausliefe.

1) So z. B. ist die durch Einwirkung von kohlenstoffhaltigem Wasser auf talkerdehaltige Gebirgsarten hervorgerufene Bildung des Neolith (s. die citirte Abhandl.) mit völliger chemischer Veränderung und daraus folgender mechanischer Auflockerung der betreffenden Gesteine, unter anderem auch mit gänzlicher Zersetzung des Feldspaths verbunden. In der Nähe von Serpentin, Aspasiolith, Prascolith, Esmarkit u. s. w. ist keine Spur solcher Zerstörungen vorhanden, und der mit einigen dieser Mineralien in unmittelbarer inniger Verwachsung vorkommende Feldspath hat nicht die geringste Veränderung erlitten.

Am Schlusse dieses Aufsatzes will ich mir noch erlauben eines Umstandes zu gedenken, der mir ebenfalls — obgleich von weit wenigeren Seiten her als ich zuvor vermuthete — als ein Beweis für die pseudomorphe Natur des Serpentin, Aspasiolith u. s. w. angeführt worden ist. Man scheint es nämlich als etwas Ausgemachtes zu betrachten, daß diese Mineralien *amorph* seyen. In Bezug hierauf kann ich erklären, daß dieß, so weit meine mit Prof. Boeck in Christiania hierüber angestellten Untersuchungen reichen, durchaus *nicht* der Fall ist. Freilich hat es mit der Krystallinität dieser Mineralien eine eigene Bewandtniß, die aber meinen hier ausgesprochenen Ansichten in keiner Weise im Wege steht. Ueber die Art dieser Krystallinität, welche sich auch bei mehreren *wasserfreien* Mineralspecies geltend macht, und welche wir an gewissen Körpern selbst in unseren Laboratorien hervorbringen können, behalte ich mir spätere, ausführlichere Mittheilungen vor.

XVI. Ueber den Bagrationit, ein neues uralisches Mineral; von N. v. Kokscharow.

Der Fürst P. Bagration besuchte, im Jahre 1845, am Ural unter anderem auch die Achmatowsche Grube ¹⁾, und sammelte mehrere dort vorkommende Mineralien; bei Durchsicht derselben bemerkte ich ein Stück weißen Diopsid, in welchem sich einige Chloritblättchen und drei schöne schwarze Krystalle befanden. Diese Krystalle erschienen in paralleler Lage zusammengewachsen, wodurch sie wie ein einziger ganzer Krystall aussahen. Der größte derselben maß 1,3 Centim., und das Ganze ungefähr 2,5 Centim. Das obere und untere Ende der vorderen Seite war vollkom-

1) Die Achmatowsche Grube befindet sich in der Umgegend der Kussinschen Eisenhütte, im Slatouster Bergrevier.

men ausgebildet, die Rückseite hingegen zeigte blofs einen Theil der Flächen M , P und $2O$, weil sie sich in's Muttergestein versenkte; in der Folge wurden die Krystalle, um sie besser untersuchen zu können, von der Masse getrennt. Wenn ich zu meiner Disposition blofs die erwähnten Krystalle ¹⁾ dieses seltenen Minerals ²⁾ gehabt hätte, so würde es mir unmöglich gewesen seyn, wegen der Unvollkommenheit einiger Flächen und überhaupt wegen der bedeutenden Gröfse der Krystalle selbst, die vollständige Messung zu bewerkstelligen; zum Glücke waren aber an die Seite dieser Krystalle drei kleinere (von 2 Millim.) angewachsen, welche abzulösen mir vollkommen gelang und die sich auch sowohl zur Messung, als zur Bestimmung des Systems ziemlich gut eigneten. Indem ich die zu beschreibenden Krystalle als zu einem neuen Minerale gehörig betrachte, schlage ich hiemit vor, dasselbe zur Ehre des Entdeckers, Fürsten Bagration, der ein Freund der Mineralogie ist: *Bagrationit* zu nennen; ich wage es zu hoffen, dafs diese Benennung von den Mineralogen angenommen werden wird.

Der Bagrationit gehört zum monoklinoëdrischen Systeme (zwei- und eingliedrigen, Weifs; hemiorthotypen, Mohs). Der grofse Krystall (Taf. I, Fig. 1, 2 und 3) ³⁾ besteht aus folgenden Formen: Dem verticalen rhombischen Prisma M , der Querfläche b , den schiefen Endflächen d' , P , $\frac{2}{3}d$, d , $2d$ und $4d$, und der monoklinoëdrischen Hemipyramide o' , $2o$ und 3 . Die kleinen Krystalle bestehen aus denselben Formen, mit dem Unterschiede, dafs bei denselben die Fläche P bedeutend mehr entwickelt und die Flächen o' sehr verengert sind. An dem grofsen Krystalle waren die Flächen folgendermafsen beschaffen: b , $2d$ und $4d$ wa-

1) Die drei zusammengewachsenen Krystalle werde ich, der Kürze wegen, blofs als den grofsen Krystall bezeichnen.

2) Ich war unlängst im Ural, und habe nirgend das beschriebene Mineral angetroffen; auch in keiner öffentlichen oder Privatsammlung von St. Petersburg habe ich dasselbe gesehen.

3) Fig. 1 und 2, Taf. I zeigen den Krystall von vorne und von der Seite, Fig. 3 in der horizontalen Projection.

ren spiegelglatt, M etwas netzig, o' nicht glänzend genug, d' und $2o$ zwar glänzend, aber mit schwachen Unebenheiten, P , $\frac{2}{3}d$ und d schwach glänzend, und die Flächen z ganz matt. Dagegen waren an den kleinen Krystallen die Flächen, mit Ausnahme von z , welche matt, und M , die ein wenig uneben war, alle sehr glänzend. Um das Verhältniß der Axen der Hauptform zu bestimmen, nahm ich die Winkel der kleineren Krystalle, namentlich folgende:

$P : M = 104^\circ 8',0$ (Mittel aus sechs Messungen ¹⁾ des Krystalls No. 1, deren größte Differenz $3',0$ betrug. Die Flächen M und P waren spiegelglatt, und der reflectirte Gegenstand klar und nicht doppelt.)

$M : b = 125^\circ 25',0$ (Mittel aus vier Messungen des Krystalls No. 2, deren größte Differenz $1',5$ betrug. Die Fläche b war spiegelglatt, hingegen zeigte die Fläche M einige schwache Unebenheiten; dessenungeachtet zeigte sich der reflectirte Gegenstand klar und nicht doppelt.)

$2o : M = 150^\circ 41',5$ (Mittel aus fünf Messungen des Krystalls No. 1, deren größte Differenz $2',5$ betrug. Die Fläche $2o$ war sehr klein, aber spiegelglatt, ebenso M ; der reflectirte Gegenstand klar und nicht doppelt.)

Wenn man die Form o' als negative Hemipyramide einer monoklinoëdrischen Hauptpyramide betrachtet, P als Basis der letzteren, und M als Abstumpfungsflächen ihrer Basenkanten; und wenn man ferner auch durch a die Haupt- oder Verticalaxe, durch b die Klinodiagonalaxe, durch c

1) Ich verstehe hier unter *einer Messung* eine Reihe von Messungen, die ich ausführte, wenn ich den Krystall *ein Mal* aufgestellt hatte; wenn hier von sechs Messungen die Rede ist, so heisst das, daß der Krystall sechs Mal vom Goniometer abgenommen und wieder befestigt wurde.

die Orthodiagonalaxe, und endlich durch γ den Neigungswinkel der Axe b zur Axe a bezeichnet, so wird als *Hauptform* des Minerals (Fig. 4, Taf. I) erhalten:—

$$a : b : c = 1 : 1,75040 : 1,12882$$

$$\gamma = 65^\circ 4',8$$

Dagegen erhalten die in Betracht kommenden Flächen folgende Zeichen:

Nach Weiss.

Nach Naumann.

$o' = (a : -b : c)$	$-P$
$2o = (2a : b : c)$	$+2P$
$z = (a : -\frac{1}{3}b : \frac{1}{3}c)$	$-4P2$
$M = (\infty a : b : c)$	∞P
$b = (\infty a : b : \infty c)$	$\infty P \infty$
$d' = (a : -b : \infty c)$	$-P \infty$
$P = (a : \infty b : \infty c)$	$0P$
$\frac{2}{3}d = (\frac{2}{3}a : b : \infty c)$	$+\frac{2}{3}P \infty$
$d = (a : b : \infty c)$	$+P \infty$
$2d = (2a : b : \infty c)$	$+2P \infty$
$4d = (4a : b : \infty c)$	$+4P \infty$

Ferner wurden berechnet:

1) Die Kantenwinkel.

$M : M = 109^\circ 10',0$	$2o : M = 150^\circ 41',5$
und $70^\circ 50',0$	$2o : P = 105^\circ 10',5$
$M : b = 125^\circ 25',0$	$z : z = 121^\circ 14',8$
$o' : o' = 118^\circ 16',9$	$z : b = 145^\circ 43',0$
$o' : d' = 149^\circ 8',4$	$z : d' = 142^\circ 49',3$
$o' : b = 129^\circ 19',6$	$z : o' = 159^\circ 19',2$
$o' : M = 141^\circ 44',8$	$z : M = 151^\circ 28',6$
$o' : P = 142^\circ 23',1$	$P : M = 104^\circ 8',0$
$o' : 2o = 116^\circ 46',0$	$P : d' = 157^\circ 20',1$
$2o : 2o = 71^\circ 35',6$	$P : b = 114^\circ 55',2$
$2o : 2d = 125^\circ 47',8$	$P : \frac{2}{3}d = 157^\circ 38',2$
$2o : d = 120^\circ 44',1$	$d' : b = 137^\circ 35',1$
$2o : \frac{2}{3}d = 116^\circ 10',5$	$d' : M = 115^\circ 19',8$
$2o : b = 111^\circ 21',0$	$\frac{2}{3}d : d = 168^\circ 3',3$

$\frac{2}{3}d : b = 87 \ 26,6$	$2d : 4d = 154^\circ 26,5$
$\frac{2}{3}d : M = 88 \ 31,1$	$2d : b = 128 \ 29,7$
$d : 2d = 150 \ 53,6$	$2d : M = 111 \ 8,6$
$d : b = 99 \ 23,3$	$4d : b = 154 \ 3,2$
$d : M = 95 \ 25,5$	$4d : M = 121 \ 24,4$

2) Die Ebenenwinkel.

$\frac{o'}{P} : \frac{o'}{P} = 65^\circ 38,1$	$\frac{z}{b} : \frac{z}{b} = 58^\circ 52,9$
$\frac{o'}{P} : \frac{d'}{P} = 122 \ 49,1$	$\frac{z}{b} : \frac{M}{b} = 150 \ 33,6$
$\frac{o'}{M} : \frac{M}{M} = 69 \ 15,7$	$\frac{z}{d'} : \frac{z}{d'} = 71 \ 28,0$
$\frac{z}{M} : \frac{b}{M} = 144 \ 33,9$	$\frac{o'}{d'} : \frac{z}{d'} = 144 \ 16,0$
$\frac{z}{M} : \frac{o'}{M} = 146 \ 10,4$	$\frac{o'}{z} : \frac{z}{z} = 79 \ 53,7$
$\frac{2d}{M} : \frac{2o}{M} = 126 \ 18,8$	$\frac{M}{z} : \frac{z}{z} = 22 \ 40,7$
$\frac{2d}{M} : \frac{b}{M} = 122 \ 56,9$	$\frac{d'}{z} : \frac{z}{z} = 137 \ 55,1$
$\frac{4d}{M} : \frac{b}{M} = 149 \ 9,6$	$\frac{b}{z} : \frac{z}{z} = 145 \ 39,8$
$\frac{d'}{o'} : \frac{2o}{o'} = 40 \ 48,7$	$\frac{M}{z} : \frac{b}{z} = 57 \ 0,9$
$\frac{d'}{o'} : \frac{z}{o'} = 87 \ 59,0$	$\frac{o'}{z} : \frac{M}{z} = 77 \ 25,5$
$\frac{2d}{2o} : \frac{o'}{2o} = 73 \ 34,7$	$\frac{o'}{z} : \frac{d'}{z} = 121 \ 58,6$

Der beigelegte graphische Riß (Fig. 5, Taf. I), nach der Methode des Hrn. Quenstedt, in welcher als Sectionsfläche die Ebene genommen ist, welche die Axe b und c enthält, giebt einen Begriff von den Zonen der Krystalle

dieses Minerals und von den übrigen krystallographischen Verhältnissen.

Das Mineral ist undurchsichtig, seine Farbe schwarz und im Pulver dunkelbraun. Die Seitenflächen haben starken Glasglanz, welcher auf den Endflächen in einen unvollkommenen Metallglanz übergeht. Der Bruch ist im Allgemeinen uneben, in den kleinen Stücken aber muschelrig. Den Blätterdurchgang konnte ich nicht beobachten. Seine Härte = 6,5. Zur Bestimmung des specifischen Gewichts wurde ein ziemlich reines Stück genommen, von 0,223 Grm. Gewicht. Der Erfolg dreier Versuche war = 4,115.

Das ungeschlämmte Pulver des Minerals wird beim Kochen in Chlorwasserstoffsäure und Salpetersäure nicht aufgelöst, giebt, im Kolben erwärmt, weder Wasser noch Geruch. Ein Stück desselben, in der Löthrohrflamme stark geglüht, bläht sich zuerst blumkohlartig auf, kocht und schmilzt dann zu einer schwarzen glänzenden Kugel, die auf die Magnetenadel wirkt. Mit Borax in der Oxydationsflamme behandelt, löst es sich leicht auf und bildet eine durchsichtige Perle, welche vor dem Erkalten dunkel orange-farbig und nach dem Erkalten bouteillengrün wird. Im Phosphorsalz schmilzt es schwerer als im Borax und läßt Kieselerde zurück. Die durchsichtige Kugel, die dadurch erhalten wird, ist im heißen Zustande orangefarbig, während des Erkaltes bouteillengrün, und zuletzt im völlig kalten Zustande farblos.

Nachtrag. Es scheint mir, daß Bagrationit in dem Mineralsystem neben den Gadolinit gestellt werden könne, weil die Härte und das spec. Gewicht beider gleich sind; eben so bemerkt man unter diesen Mineralien etwas Aehnliches in Betreff einiger anderen Kennzeichen. Was aber die Krystallform anbelangt, so sehen wir, daß die Winkel des Bagrationits und überhaupt das äußere Ansehen seiner Krystalle nicht mit dem übereinstimmen, was Hr. Phillips von diesem seltenen Mineral gesagt hat; wenn wir aber

die frühere Beschreibung von Haüy in Rücksicht nehmen wollen, so finden wir, daß in dem von ihm untersuchten Gadolinitkrystall (*Traité de Mineralogie*, 1823, *Tab. 69, Fig. 123*) zwei Winkel den Winkeln des Bagrationits ziemlich gleich sind, namentlich:

- 1) $u : \bar{u} = 70^\circ 32'$ (Winkel, der sehr nahe ist dem von $M : M = 70^\circ 50'$ im Bagrationit).
- 2) z zu der Kante $z = 136^\circ 41'$ (Winkel, der sich annähert dem von $d' : b = 137^\circ 35'$ im Bagrationit).

XVII. *Krystallographische Notiz über einen neuen Sechsmalachtflächner; von N. v. Kokscharow.*

Die Achmatowsche Mineralgrube ist durch viele schöne Mineralien bekannt, unter welchen der Magneteisenstein sehr verschiedene Abänderungen in seiner Krystallform darstellt. Er findet sich hier namentlich in der Form des regulären Octaëders, Granatoëders (bisweilen von bedeutender Gröfse), Granatoëders in Combination mit den Flächen des Octaëders, Würfels, oder Leucitoïdes ($a : a : \frac{1}{3}a$), oder mit allen diesen letzteren zusammen. Vor Kurzem hatte ich die Gelegenheit, eine Gruppe von Krystallen des Magneteisensteins aus demselben Fundorte zu untersuchen, in welchen sich auch Flächen zweier Sechsmalachtflächner bemerken ließen. Diese Gruppe war von kleinen (bis 7 Millimeter Gröfse), sehr glänzenden, auf einer Masse dichten Chloritschiefers aufgewachsenen Krystallen gebildet. Die Krystalle stellten eine Combination (Fig. 6, Taf. I) des Granatoëders d , Würfels c , des Octaëders o , des Leucitoïdes $t = (a : a : \frac{1}{3}a)$, Sechsmalachtflächners $z = (a : \frac{1}{3}a : \frac{1}{3}a)^1$, und des Sechsmalachtflächners

1) Dieser Sechsmalachtflächner ist schon bei dem Magneteisenstein von Mohs, und dem Boracit (in hemiëdrischer Erscheinung) von Haidin-

$x = (a : \frac{5}{7}a : \frac{5}{11}a) = (\frac{1}{3}a : \frac{1}{7}a : \frac{1}{11}a)$ dar; dieser letztere, wie mir bekannt, ist noch in keinem Minerale des regulären Krystallsystems beobachtet worden. Die Flächen dieses neuen Sechsmalachtflächners x waren so glänzend, und seine Winkel, die ich bei der Messung erhielt, kamen den berechneten so nahe, daß man fast gar nicht zweifeln konnte, daß er in der That der oben angegebene seyn muß ¹⁾. Fig. 6, Taf. I stellt den Krystall in horizontaler Projection dar, und Fig. 7, Taf. I den Sechsmalachtflächner einzeln aufgebaut.

Nimmt man also an, daß der Sechsmalachtflächner $x = (\frac{1}{3}a : \frac{1}{7}a : \frac{1}{11}a)$ ist, und mit A seine längste, mit B seine mittlere und mit C seine kürzeste Kante, so wie mit a, b, c die den Kanten A, B, C gegenüberliegende Flächenwinkel bezeichnet seyen, so berechnet man für ihn:

1) Kantenwinkel.	2) Flächenwinkel.
$A = 172^\circ 51' 15''$	$a = 83^\circ 42' 48''$
$B = 154 \quad 32 \quad 37$	$b = 54 \quad 3 \quad 18$
$C = 128 \quad 16 \quad 25$	$c = 42 \quad 13 \quad 53$

Der Sechsmalachtflächner x gehört zu keiner von den drei Abtheilungen der Diagonalzone des regulären Octaëder beobachtet worden. (Der von Mohs beim Magneteisenstein angegebene Sechsmalachtflächner ist T , also $(a : \frac{1}{2}a : \frac{1}{3}a)$ und nicht $(a : \frac{1}{3}a : \frac{1}{2}a)$. Letzterer wird zwar von Mohs unter den vorkommenden Sechsmalachtflächnern aufgeführt, doch ist mir nicht bekannt, daß er bisher bei einem Minerale beobachtet wäre, denn beim Eisenkies findet sich wie beim Boracit nur sein Hälftflächner. Dies macht aber die Beobachtung des Verfassers nur um so interessanter. *P.*)

1) So ist zum Beispiel für die Neigungen:

gemessen.	berechnet.
$x : c = 157^\circ 43',0$	$157^\circ 43',4$
$x : b = 154 \quad 33,0$	$154 \quad 32,6$
$x : d = 150 \quad 50,0$	$150 \quad 44,6$
$x : t = 175 \quad 10,0$	$175 \quad 10,8$

Hier muß noch bemerkt werden, daß die Messungen mit dem gewöhnlichen Wollaston'schen Goniometer, nicht aber mit einem mehr vollkommenen Instrumente ausgeführt worden sind.

ders, gleichfalls auch nicht zu der Kantenzone des Grano-
toëders, denn seine Fläche entspricht nicht den Gleichun-
gen, die für diese Fälle von Hrn. Prof. Weiss berechnet
worden sind. Unser Sechsmalachtflächner x fällt aber in
die Diagonalzone des Pyramidenwürfels ($\frac{1}{3}a : a : \infty a$).
Wenn man jetzt als Normalneigung zu dem Zonenaufriß
die Neigung der Fläche des Leucitoïdes ($a : a : \frac{1}{3}a$) an-
nimmt, so wird die Fläche des Sechsmalachtflächners x , bei
einem und demselben Sinus, in dieser Zone den Cosinus
 $= \frac{5}{7}$ haben.

Die Flächen dieses beschriebenen Krystalls des Magnet-
eisensteins erhalten folgende Zeichen;

Nach Weiss.	Nach Naumann.
$d = (a : a : \infty a)$	$\infty 0$
$c = (a : \infty a : \infty a)$	$\infty 0 \infty$
$o = (a : a : a)$	0
$t = (a : a : \frac{1}{3}a)$	$3 0 3$
$z = (a : \frac{1}{3}a : \frac{1}{3}a)$	$5 0 \frac{5}{3}$
$x = (\frac{5}{7}a : \frac{1}{7}a : a) = (\frac{1}{3}a : \frac{1}{7}a : \frac{1}{7}a)$	$\frac{2}{3} 1 0 3$

Was die Natur der Flächen anbelangt, so kann man
nur das sagen, daß sie fast alle Spiegelflächen sind, bis
auf die Flächen d , die sich in dieser Hinsicht wenig von
den übrigen unterscheiden. Die gewöhnlich auf den Gra-
natoëdern des Magneteisensteins beobachteten Streifen, wel-
che parallel den langen Diagonalen der Flächen laufen, fehl-
ten hier gänzlich.

Die für den beschriebenen Krystall (Fig. 6, Taf. I) be-
rechneten wichtigsten Kantenwinkel sind folgende:

$x : x = 154^\circ 32',6$	$x : d = 150^\circ 44',6$
$x : t = 175 \quad 10,8$	$z : t = 165 \quad 32,5$
$x : c = 157 \quad 43,4$	$z : d = 162 \quad 58,6$
$x : z = 167 \quad 21,2$	$z : o = 151 \quad 26,3.$

XVIII. Ueber die Wärmeleitung in krystallisirten Substanzen; von Hrn. H. de Sénarmont.

(Aus den *Compt. rend.*, T. XXV, p. 459.)

Um die Wärmeleitung in krystallisirten Substanzen zu studiren, wurde folgendermaßen verfahren. Jeder Krystall war zu dünnen Platten geschnitten, gewöhnlich von kreisrunder Form, und versehen in der Mitte mit einem Loch, in welches ein außen schwach konisches Silberrohr eingerieben wurde. Die untere oder obere Seite der Platte wurde mit einem dünnen und gleichmäßigen Ueberzug von weißem Wachs bekleidet, und darauf durch das Rohr ein Strom heißer Luft geleitet, der demnach die Platte von ihrer Mitte aus erhitze. Das Schmelzen des Wachses gab graphisch den Gang der Wärme an, und zeichnete in jedem Augenblick eine isotherme Curve auf die Platte.

Zuvörderst überzeugte man sich, daß diese Curven auf homogenen Platten von Glas oder Metall kreisrund sind. Sie sind es auch noch auf senkrecht gegen die Axe geschnittenen Platten von Quarz oder Kalkspath. Allein auf parallel zu dieser Axe geschnittenen Platten beider Krystalle zeigen diese Curven immer eine deutliche Ellipticität, und zwar liegt der größte Durchmesser der Curve längs der krystallographischen Axe, obwohl der eine Krystall attractiv und der andere repulsiv ist. Das Längenverhältniß zwischen dem größten und kleinsten Radius ist beim Quarz 1,31 beim Kalkspath nur 1,12.

Auf Gypsplatten zeigen die Curven eine noch hervortretendere Ellipticität, und ihre Axen liegen gegen die parallelogrammatischen Spaltflächen stets in gleicher Weise. Das Verhältniß der Radien scheint ungefähr 1,23 zu seyn, und der größte von ihnen neigt etwa 50° gegen die Richtung der faserigen Spaltbarkeit oder 34° gegen die optische Elasticitätsaxe, welche den spitzen Winkel der beiden optischen Axen halbirt.

Wenn man, statt den Gyps mit Wachs zu überziehen, die Erhitzung bis zu seiner Entwässerung treibt, so zeigt der kleine Cylinder von gebranntem Gyps, welcher das Loch umgieht, ebenfalls eine elliptische Grundfläche von immer derselben Lage.

Diese Versuche erlauben übrigens nicht, die Feststellung eines einfachen Lagen-Verhältnisses zwischen den in der Ebene der Platten liegenden Axen der Leitungsfähigkeit und den Axen der Krystallisation oder optischen Elasticität. Die Normale der Ebene leichter Spaltbarkeit ist eine symmetrisch liegende Linie, und scheint zusammenzufallen mit der Hauptaxe der Leitungsfähigkeit, weil die isothermen Curven an den beiden Seiten zusammenfließen.

Andere Substanzen sollen denselben Versuchen unterworfen werden, sobald man sich hinreichend große Krystalle verschafft haben wird; indess lassen die vorstehenden Resultate schon als sehr wahrscheinlich voraussetzen:

1) Dafs in allen wie die Krystalle des rhomboëdrischen Systems constituirten Mitteln die Leitungsfähigkeiten dergestalt ringsum einen Punkt vertheilt sind, dafs, falls die Erwärmung von einem Centrum ausgeht und das Mittel allseitig unbegrenzt ist, die isothermen Flächen, in Bezug auf die Axe der Symmetrie, concentrische Umdrehungsellipsoide oder von diesen Ellipsoiden wenig abweichende Flächen seyn werden.

2) Dafs in allen wie die Krystalle mit zwei optischen Axen constituirten Mitteln die Leitungsfähigkeiten dergestalt um einen Punkt vertheilt sind, dafs, falls die Erwärmung von einem Centrum ausgeht und das Mittel allseitig unbegrenzt ist, die isothermen Flächen concentrische Ellipsoiden mit drei ungleichen Axen, oder von diesen Ellipsoiden sehr wenig abweichende Flächen seyn werden.

3) Dafs auch wahrscheinlich die Hauptdurchmesser dieser isothermen Flächen zusammenfallen mit den Krystallisationsaxen, wenn diese zugleich Axen der Symmetrie sind, dafs aber bis jetzt in allen übrigen Fällen keine einfache Relation, in Lage und Gröfse, zwischen diesen Durchmessern und den Krystallisationsaxen oder auch den Axen der optischen Elasticität ersichtlich ist.